

# 製鉄用マグネシアカーボン系定形耐火物の動的破壊挙動に関する研究

著者	日野 雄太
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第17579号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00121573">http://hdl.handle.net/10097/00121573</a>

製鉄用マグネシアカーボン系定形耐火物の  
動的破壊挙動に関する研究

工学研究科

金属フロンティア工学専攻

日野 雄太

# 製鉄用マグネシアカーボン系定形耐火物の動的破壊挙動に関する研究

## 第1章: 緒言

1-1. 背景	1
1-2. 耐火物の損傷解析に関する従来研究	3
1-2-1. 化学的損傷	3
1-2-2. 機械的損傷（繰り返し熱負荷時の破壊）	5
1-3. 本研究の目的	7
1-4. 本論文の構成	7

## 第2章: 繰り返し応力・熱負荷時の MgO-C れんがの破壊挙動

2-1. 緒言	10
2-2. 実験方法	10
2-2-1. 疲労試験	10
2-2-2. 繰り返し熱負荷試験	13
2-3. 実験結果	13
2-3-1. 疲労試験結果	13
2-3-2. 繰り返し熱負荷試験	18
2-4. 検討	20
2-4-1. 動的弾性率の変化挙動	20
2-4-2. 疲労破壊挙動と対繰り返し熱負荷性との関連	21
2-4-3. 材料定数 $n$ と耐火物中のカーボンとの物理的解釈	26
2-5. 第2章の小括	27

## 第3章: MgO-C れんがの繰り返し熱負荷による破壊挙動の温度依存性

3-1. 緒言	30
3-2. 実験方法	30
3-3. 実験結果	32
3-4. 考察	34
3-4-1. 耐火物の熱繰り返し熱負荷挙動の破壊力学的考察	34
1) 理論	34
2) 計算結果	37

3-4-2. 熱衝撃破壊のおこる繰り返し加熱回数の予測	39
3-4-3. 見かけの活性化エネルギーの解積	41
3-5. 第3章の小括	46
第4章: MgO-C れんがに存在する亀裂の進展メカニズム	
4-1. 緒言	50
4-2. 実験方法	50
4-2-1. 疲労試験	50
4-2-2. 曲げ試験（破壊力学データの採取）	51
4-3. 実験結果	53
4-3-1. 疲労試験	53
4-3-2. 曲げ試験	56
4-4. 考察, 検討	56
4-4-1. 疲労破壊挙動の解析	56
4-4-2. れんがの破壊靱性値	57
4-4-3. 亀裂進展挙動の評価	58
4-4-4. 耐火物の繰り返し応力負荷時における挙動	65
4-5. 第4章の小括	67
第5章: MgO-C れんがの亀裂進展抵抗	
5-1. 緒言	71
5-2. 実験方法	71
5-3. 実験結果	73
5-4. 考察	75
5-4-1. R-曲線の導出 臨界応力拡大係数の評価	75
5-4-2. 臨界応力拡大係数の評価	77
5-4-3. 亀裂裂面架橋応力の評価	79
5-4-4. 亀裂進展抵抗に及ぼすカーボン濃度および配向性の影響	81
5-5. 第5章の小括	84
第6章: 本研究で用いた解析手法の応用例（他種耐火物への適用, 及び繰り返し熱負荷時の破壊寿命予測）	
6-1. はじめに	87

6-2. 焼成耐火物への適用	87
6-3. 実機転炉の疲労破壊による寿命予測	91
第7章: 総括	
7-1. 総括	93
7-2. 今後の課題	95

## 第1章： 諸言

### 1-1. 背景

ここ数十年、日本の製鋼技術は複合転炉の開発・発展や連続鑄造技術の発展をはじめとして、目覚ましい進歩を遂げ、その技術レベルは世界のトップクラスといっても過言ではないと思われる。今日に至ってもなお、高効率化、高品質化、省力化、省エネルギー化など、あらゆる面で世界最高の技術の極限を迫及するために技術革新を進めてきている。

その一方で、近年、特に 2000 年以降のアジア地域の鉄鋼生産量の発展は著しく、世界の粗鋼生産量の上位 10 社のうちのほとんどが東アジアの企業で占めるようになってきた<sup>1)</sup>。その勢いは 2008 年に起こったリーマンショック後も継続しており、今後も継続するように思われてきた。

しかしながら、ここ数年中国の景気は減速し、それに伴い、世界の鉄鋼需要は停滞～減退傾向に傾きつつある。逆に、ASEAN 地域での鋼材消費量の拡大が継続しており、中国からの輸入依存度は現時点では高いものの、中長期的な目を見た場合は ASEAN 加盟国の多くの国で高い経済成長率が続くという見通しがある。

このように鉄鋼業における日本を取り巻く環境は刻々と激しく変化している。経済報告によると、今後 2020 年までの世界各国の粗鋼生産量の予測は、ゆるやかな増加をたどるという見通しに対して、日本の粗鋼生産量は年間 1 億トンの大台を継続しているものの、将来的な日本の粗鋼生産量はわずかに減少するとも予想されている。この点からも日本の鉄鋼業の立場は一層競争力を求められる厳しいものとなっている。このような状況下の中、新興国に対して優位性を確保するには、高品質の鋼を高生産性・低コストで製造する技術が継続して要求される。そのコストダウンに寄与する項目の一つに耐火物技術があげられる。

製鉄業においては、製銑工程から、製鋼工程（溶銑予備処理～転炉～2 次精錬～CC）までの工程で、非常に多種多様な種類の耐火物が使用されている。例えば、高炉の樋には  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  不定形材、トピードカーなどの溶銑容器には  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  系れんが、溶鋼鍋のメタルラインには  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系キャストブルなどが一般的には用いられている。また、転炉の内張り耐火物には  $\text{MgO-C}$  定形れんがが主に使用されている。この耐火物は、製鋼プロセスの中でも重要な設備の内張り材質として使用され、耐火物の性質、耐火物ライニング等の構造の良し悪しが炉（設備）の寿命に大きく影響を及ぼし、その結果生産工程やコストにも影響を及ぼす。その一方で、炉寿命の向上は耐火物原単位の削減をもたらすことから、耐火物原料資源の消

費量削減にも寄与する。そのため、耐火物の損傷に関する情報を把握することは、鉄鋼業の生産性向上と耐火物の原料資源の消費量低減の両方の観点から非常に重要である。

ここで、転炉耐火物に着目して耐火物構造、製造方法、微細組織について記載する。一般的には炉内内側から「ウェア耐火物」「永久耐火物」「鉄皮」の層で構成されている。このうち、ウェア耐火物には、高温雰囲気、熔融部に直接的に接する耐火物層であり、高温で耐食性が良好であること、耐熱衝撃性が良好であるという特性が求められる。通常この部位に、**MgO-C** 系定形耐火物（以下、れんがと称する）が使用されている<sup>2-5)</sup>。永久耐火物（**Permanent lining**）は、ウェア耐火物裏側への高温物侵入抑止、および断熱性向上が特性として求められており、転炉の場合は塩基性材質である **MgO** 焼成耐火物が用いられる（製鋼スラグは一般的に塩基性であるため、反応しにくい塩基性材質が用いられる）。

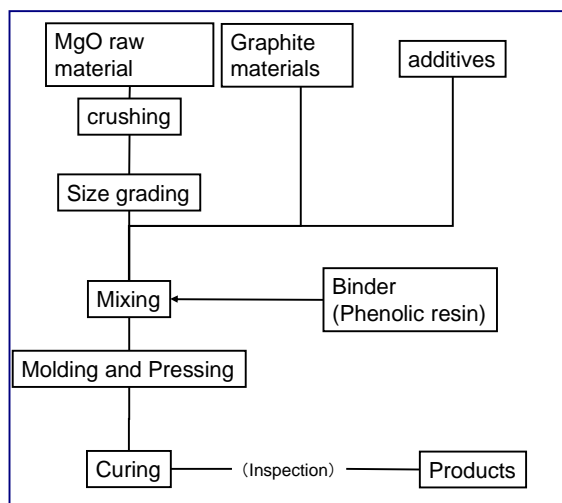


図 1-1 MgO-C れんがの製造プロセス<sup>6)</sup>

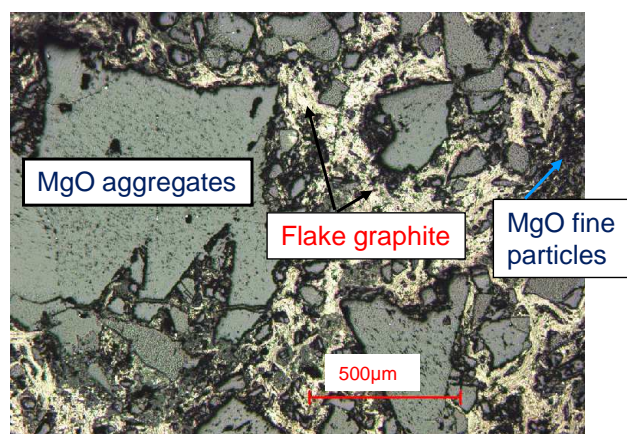


図 1-2 MgO-C れんがの微構造

MgO-C れんがは、MgO 骨材、MgO 微粉、鱗状黒鉛、フェノール樹脂などに代表される有機系バインダー、および各種添加材から構成される、不焼性耐火物と呼ばれる種類の定形耐火物である<sup>9)</sup>。その製造工程を図 1-1 に示す。MgO 原料、鱗状黒鉛、添加材類に有機系バインダーを添加して混練し、フリクションプレス、油圧プレスなどの手法を用いて成型し、キュアリング後、製品として出荷される。その耐火物の組織写真を図 1-2 に示す。MgO の骨材の間に鱗状黒鉛、MgO 微粉から構成されるマトリックスが存在している様子が観察される。

転炉や取鍋といった製鉄設備に施工されている耐火物の損傷の形態は主に、化学的要因と機械的要因に区分される。化学的要因には、鉄鋼スラグと耐火物とが反応する、いわゆる溶損が挙げられる。機械的要因には、構造的スポーリング、熱スポーリング、機械的スポーリングのほか、繰り返し熱負荷による破壊などが挙げられる。このうち、実際的にはこの繰り返し熱負荷による破壊が主に起こっていることが予想されるが、従来はこの破壊形態は熱スポーリングと同じとみなされており、解析・評価技術が不十分といえる。本研究は、この現象に着目して検討を開始した。

## 1-2. 耐火物の損傷解析に関する従来研究

### 1-2-1. 化学的損傷

耐火物の化学的損傷に関する従来研究例をいくつか挙げる。ここで、これまでの研究報告例を見てみると、製鋼スラグと MgO 系耐火物（主にワークレンガ）との間の反応に関する調査<sup>7-9)</sup>や、製鋼スラグとアルミナセラムックスなどスラグ/純物質との反応を取り扱った調査の報告<sup>10-28)</sup>が主に行われている。しかしながら、実際の耐火物と製鋼スラグの間の反応挙動に関する情報については、重要ではあるものの、複合材料系レンガの溶損速度に及ぼす温度、スラグ/メタルの攪拌条件といった **Operation factor** の影響、耐火物の組成といった材質の影響を、定量的、かつ統一的に検討できていない。更に、リムド出鋼時のスラグなど FeO や MnO 濃度の比較的高いスラグが存在する場合の  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系焼成耐火物の溶損速度についても、反応メカニズムの詳細を定量的に検討できていない。今後、基礎的ではあるものの、上記のような溶損現象を定量的に解析する研究が必要である。

参考までに、著者らは以前に  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系スラグと  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系耐火物間の反応速度（溶損速度）を調査し、レンガの溶損速度に及ぼす温度の影響やスラグ中 FeO、MnO の影響について検討した<sup>27),28)</sup>。その一部を図 1-3、1-4 に示す。初期スラグ中 FeO 濃度、あるいは MnO 濃度に対して比較した結果を示す。雰囲気温度の増加に伴い溶損速度が増加する事、およびスラグ中 FeO、MnO 濃度の増加



に伴い溶損速度が増加することが分かった。

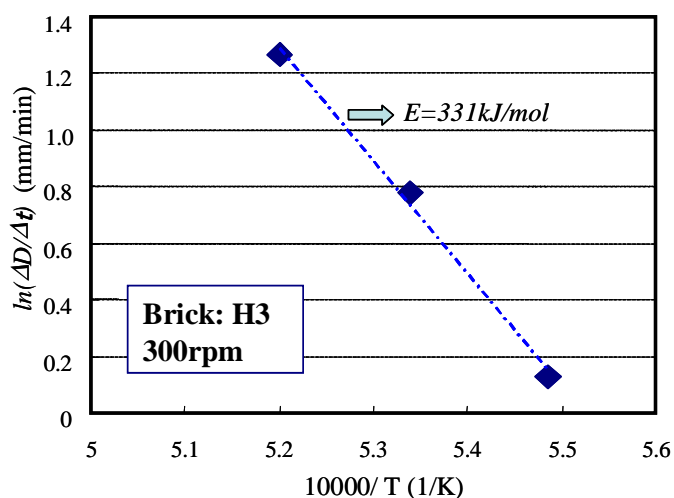


図 1-3  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系耐火物の溶損速度に及ぼす温度の影響

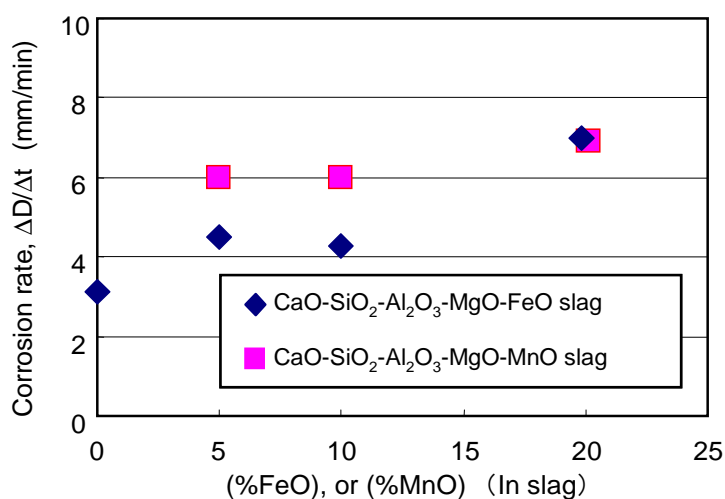


図 1-4  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系耐火物の溶損速度に及ぼすスラグ中  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  の影響

更に,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系スラグによる  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系耐火物の溶損に及ぼす  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  の影響要因を考察した結果, スラグの粘性係数低下や, スラグの表面張力, 濡れ性変化が大きく影響を及ぼすと考えられる。つまり, 粘性低下が物質移動係数上昇により化学的浸食(溶解反応)増大をもたらし, 表面張力上昇, 濡れ性良好, 粘性低下はスラグ浸透量増加により, 物理的損傷(粒子離脱)増加をもたらすと推定される。なお, これまでの報告から  $\text{FeO}$  系スラグと  $\text{MnO}$  系スラグの接触角の差があまり大きくないことから,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  の差による濡れ性の差もほぼ同等となり, そのために  $\text{FeO}$  系スラグと  $\text{MnO}$  系スラグでの溶損速度の差がほぼ同等であ

ったと考えられる。しかしながら、本研究での検討内容はスラグと耐火物の濡れ性など一部推定の域を脱しておらず、今後これら界面物性や速度論的のデータの充実化と、物理的損傷と化学的損傷を融合させた総合的な溶損挙動の解明に関する研究が必要である。

### 1-2-2. 機械的損傷（繰り返し熱負荷時の破壊）

続いて、機械的損傷の典型例を示す。例えば、製鋼プロセスの一例として転炉を取り上げ、その操業サイクルについて考える(図 1-5)。

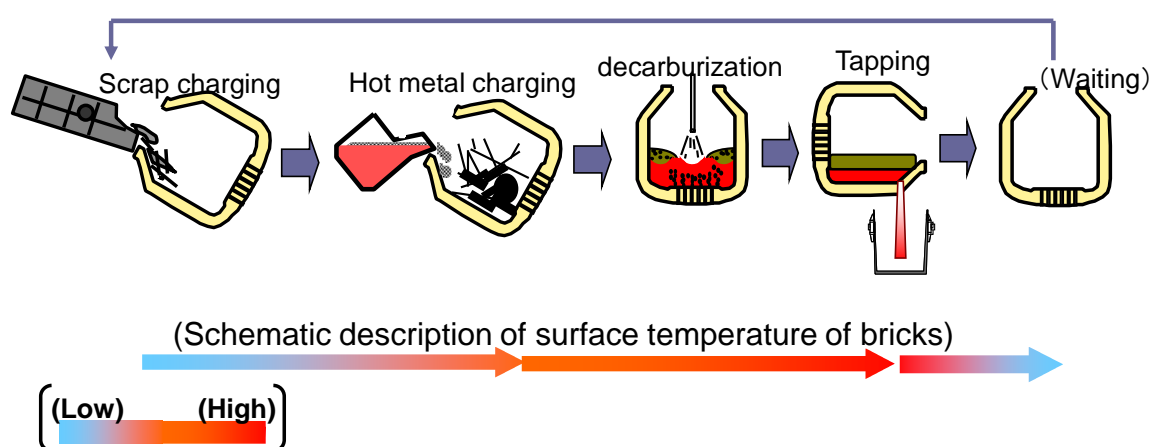


図 1-5 転炉操業サイクルの模式図

はじめにスクラップを装入し、その後に溶銑を装入する。上吹きランス、もしくは底吹き羽口から酸素ガスをメタルに供給することによって吹錬を行い、その後出鋼する。その後次の吹錬まで待機する。以上の様な工程が繰り返し実施される。このときの炉内温度は、溶銑装入後より吹錬中にかけて上昇し、出鋼後からスクラップ装入時にかけて炉内温度は低下する事が推測できる。耐火物設備に対してこのような繰り返しの熱負荷を受け続けると、耐火物に発生する熱応力もそれに応じて変動する。それによって耐火物内に亀裂が発生して、破壊を起こすことが予想される。従って、耐火物設備の長寿命化達成し、生産性向上や耐火物原単位の低減に大きく貢献するためには、繰り返し熱負荷時の破壊の破壊メカニズムを把握することが重要である。しかしながら、従来耐火物の繰り返し熱負荷時の破壊に関する検討は、割れの有無のみを評価の対象としており、耐用性の度合いを破壊に至るまでの回数まで含めて定量的に評価する検討は行われてこなかった。

そこでまず、この繰り返し熱負荷と耐火物の長期的破壊との関連性について解析手法を検討した。ここで、解析手段について、

- ・材料の繰り返し熱負荷への耐用性を定量的に比較、検討可能であること。

- ・材料内に発生した亀裂の進展，および破壊挙動を考慮できること。
- ・破壊の発生しにくい材料，あるいは亀裂の進展しにくい材料を特定できること。

等を考慮すると，亀裂進展速度，亀裂進展抵抗，その他力学的データなどを評価パラメーターとし，破壊力学の観点から耐火物の繰り返し熱負荷による破壊現象を検討することが妥当と考えた。しかしながら，これら破壊力学的観点による検討例は，セラミックスやコンクリート材料を対象としたものについては，従来数多く報告があるが<sup>29-38)</sup>，耐火物そのものを対象とした検討例については，後述する R 曲線を除き，ほとんどないのが現状である。

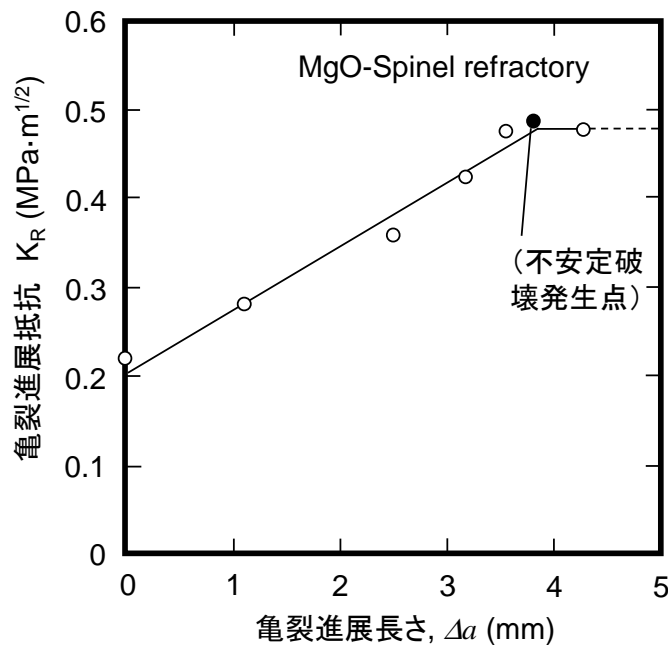


図 1-6 MgO-spinel 系耐火物の R 曲線

その理由について考える。逆井<sup>39),40)</sup>によると，その理由として，「耐火物という材料は数 mm から数  $\mu\text{m}$  に至るまで幅広い粒度分布を有し，さらに複数の化合物から構成される複合材料である。このような材料は，機械的性質がセラミックス材料に比べて，複雑で破壊抵抗性を示すパラメーターが形状，方法などに依存し，統一的に抵抗性を示すパラメーターがないため，Irwin の線形破壊力学<sup>41)</sup>を適用して耐火物の破壊挙動を検討することは困難である。」と述べられている。逆井は，その代わりに Griffith らにより提唱されたエネルギー理論<sup>42)</sup>によって破壊を検討することを提案している。しかし，線形破壊力学を適用可能性については，未だ疑問の余地が残る。

耐火物そのものを対象とした，数少ない検討例の一つ<sup>43),44)</sup>として，MgO-スピネル系耐火物の R 曲線（亀裂進展抵抗曲線）を図 1-6 に示す<sup>43)</sup>。この図より，耐火物

でもセラミックス材料と同様に亀裂進展抵抗を示すことがわかり、耐火物材料への破壊力学の適用可能性が示唆される。

### 1-3. 本研究の目的

Irwin による線形破壊力学を取り扱う際の利便性として、

- ・力学場を取り扱うことにより、力の方向性を考慮可能
- ・破壊発生のための臨界値（臨界亀裂）を特定可能

といった点が挙げられる。しかしながら、これまで耐火物材料に対して、この線形破壊力学がどこまで適用可能か、どの程度まで近似できるか、どの程度実際の破壊現象を説明できるか、および破壊力学の適用した結果わかったこと、およびその妥当性については、これまで、議論はなされてこなかった。よって、他種の耐火物材料（**MgO-C** れんが）へも線形破壊力学が適用できる期待も十分あり得る。

ところで、転炉等、熱負荷の大きな設備に適用されている耐火物、かつ一般的な **Wear** 耐火物である **MgO-C** れんがの破壊力学的特性については、調査したものの、その汎用性にもかかわらずこれまで報告例は見当たらない。

そこで、本研究では、耐火物材料への線形破壊力学の適用が可能と考え、**MgO-C** れんがを対象として、常温、高温での耐火物への繰返し熱応力負荷時の破壊挙動、およびそれに関連した耐火物の亀裂進展挙動、亀裂進展抵抗性を破壊力学の観点から評価することを目的とした。

### 1-4. 本論文の構成

本研究の具体的内容を以下に示す。

第2章では、繰返し熱・応力負荷時の破壊挙動（疲労破壊）を実験的に調べ、常温、高温でのカーボン濃度の異なる各種 **MgO-C** れんがの疲労破壊挙動の評価と、繰返し熱負荷時の破壊挙動の関連性を検討した。

第3章では、繰返し熱負荷時における耐火物破壊挙動の温度依存性を検討し、破壊力学観点による **MgO-C** れんがの繰返し熱負荷時の破壊解析を行った。また、得られた結果から、耐火物材料の破壊発生に関して、エネルギー論的な観点から検討を行った。

第4章では、破壊メカニズムの検討として、耐火物の亀裂進展速度の評価を行い、**MgO-C** れんがの亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度、温度の影響を検討した。

第5章では、同じく破壊メカニズムの検討として、耐火物の亀裂進展抵抗性の評価を行った。

第6章では、本研究で得られた知見の応用例として、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系焼成耐火物の疲労破壊挙動の検討、および実機転炉の操業条件を適用した時の $\text{MgO-C}$ レンガの繰り返し熱負荷による破壊までの耐用性の予測を行った。

#### 第1章の参考文献

- 1) Steel Statistical yearbook,2011(World Steel Association)
- 2) 森本忠志, 針田 彬: 耐火物, **31** (1979), 9 440.
- 3) 森本忠志, 針田 彬: 耐火物, **32** (1980), 3, 141.
- 4) 成瀬庸一, 藤本章一郎, 田辺徳也, 上出希安, 多喜田一郎: 耐火物, **35** (1983), 7, 392.
- 5) 市川建治, 西野英昭, 星山泰宏: 耐火物, **45** (1993), 3, 128.
- 6) Refractories Handbook: Published by The Technical Association of Refractories, Tokyo, (1998), 170.
- 7) Z. Yu, K. Mukai, K. Kawasaki and I. Furumoto: J. Ceram. Soc. Jpn, 101(1993), 5 533
- 8) 松井久仁雄, 河野房夫, 丹生国彦: 耐火物, 43(1991), 9, 442.
- 9) S. Jansson, V. Brabie and L. Bohlin: Proc. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Metallurgy, South Africa (2014), 341.
- 10) K. Goto, B.B. Argent and W. E. Lee: J. Am. Ceram. Soc., 81(1997), 1, 461.
- 11) S. Taira, K. Nakashima and K. Mori: ISIJ Int., 33 (1993), 1, 116.
- 12) 平 章一郎, 中島邦彦, 森 克巳: 鉄と鋼, 81(1995), 1, 16.
- 13) 平 章一郎, 町田明博, 中島邦彦, 森 克巳: 鉄と鋼, 82 (1996), 2, 99.
- 14) K. Mizoguchi, S. Kihara and Y. Kaneko: Bulletin of the Kyushu Institute of Technology, 9(1978), 53.
- 15) K. H. Sandhage and G. J. Yurek: J. Am. Ceram. Soc., 71(1988), 6, 478.
- 16) K. H. Sandhage and G. J. Yurek: J. Am. Ceram. Soc., 73(1990), 12, 3633.
- 17) K. H. Sandhage and G. J. Yurek: J. Am. Ceram. Soc., 73(1990), 12, 3643.
- 18) Z. Yu, K. Mukai, K. Kawasaki and I. Furusato: J. Ceram. Soc. Jpn., 101(1993), 5, 5
- 19) 小林弘旺, 尾山竹滋: 窯業協会誌, 83(1975), 2, 97.
- 20) 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部侠児: 川崎製鉄技報, 9(1977), 1-2, 6.
- 21) 松島雅章, 矢動丸成行, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 62(1976), 2, 182.
- 22) J-Y. Choi, H-G. Lee and J-S. Kim: ISIJ Int., 42(2002), 8, 852.

- 23) F. Huang, N. Maruoka and S. Kitamura: J. Tech. Assoc. Ref. Japan (Taikabutsu-overseas), 34(2014), 4, 215.
- 24) B. N. Samaddar, W. D. Kingery and A. R. Cooper: J. Am. Ceram. Soc., 47(1964), 5, 249.
- 25) R. F. Davis and J. A. Pask: J. Am. Ceram. Soc., 55(1972), 10, 525.
- 26) T. Mitamura, T. Matsuda, H. Kobayashi, K. Kitayama and T. Akiba: J. Ceram. Soc. Jpn., 100(1992), 8, 1011.
- 27) 日野雄太, 松永久宏 : 耐火物 67(2015), 1, 34.
- 28) 日野雄太, 松永久宏 : 耐火物 68(2016), 3, 145.
- 29) N. Kamiya and O. Kamigaito: J. Mat. Science, 14 (1979), 573.
- 30) J. P. Singh, K. Nihara and D.P. H. Hasselman: J. Mat. Science, 16 (1981), 2789.
- 31) H. N. Ko: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 39 (1990), 1385.
- 32) H. N. Ko: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 42 (1993), 481, 1207.
- 33) 横倉 修一: 窯業協会誌, 93 (1985), 6, 322.
- 34) M. Sato, M. Fujimoto, Y. Sato and Y. Kakuta: Proc. of Hokkaido Chapter of the Japan Society of Civil Engineers, Hokkaido, 56 (A), (2000), V-49, 700.
- 35) M. Fujimoto, M. Sato, Y. Sato and Y. Kakuta: Proc. of Hokkaido Chapter of the Japan Society of Civil Engineers, Hokkaido, 56 (A), (2000), V-50, 704.
- 36) K. Matsumoto, Y. Sato, T. Ueda and L. Wang: J. Advanced Concrete Technology, 6 (2008), 2, 337.
- 37) G. Choi and S. Horibe: Journal of Ceramic Society of Japan 103 (1995), 7, 696.
- 38) T. Akatsu, Y. Tanabe and E. Yasuda: J. Mater. Res. 14 (1999), 4, 1316.
- 39) 逆井基次:耐火物 39 (1987), 11, 604
- 40) 逆井基次:耐火物 53 (2001), 11, 658.
- 41) G. R. Irwin: Handbuch der Physik, Vol. 6, Springer Verlag, Berlin, (1958), 551.
- 42) Charles A. Schacht : Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc, CRC Press, USA, 11
- 43) 鈴木公太, 坂井田喜久:耐火物 66 (2014), 3, 129
- 44) Y. Xiaozang, K. Gotoh, T. Miki, Y. Kiyota, T. Takeuchi, H. Takeuchi, Y. Hino, A. Kasai, N. Sakaguchi, Y. Ohsugi, A. Wada, S. Nishizawa, K. Okita, T. Ueda, Y. Sato and K. Matsumoto: CAMP-ISIJ, **23** (2010), 891.

## 第2章： 繰り返し応力・熱負荷時の MgO-C れんがの破壊挙動

### 2-1. 緒言

第1章でも述べたように、現在の製鋼プロセスにおいてはそれぞれの精錬工程がバッチ式である場合が多く、そのため、熱の受領、放出が周期的になされる。耐火物設備に対してこのような繰り返しの熱負荷を受け続けると、耐火物に発生する熱応力もそれに応じて変動する。それによって耐火物内に亀裂が発生し、溶損の助長、もしくは破壊を起こすと考えられる。熱応力基礎式では、温度の変化とともに大きく変化する項目には熱膨張率や弾性率（ここでは静的弾性率を意味する）が挙げられ<sup>1)</sup>、実際の耐火物設備においては、この熱膨張が周期的に変化することによって熱応力値が変動すると考えられる。従って、従来の研究では、これら熱膨張率や弾性率を研究の対象とし、これらの特性を制御することによって、耐火物材料の改善を行ってきた<sup>2),3)</sup>。しかしながら、耐火物における繰り返し負荷時の挙動は決して明らかではない。すなわち、繰り返し熱負荷による熱応力が耐火物の破壊に寄与するのか、その結果どのくらいの繰り返し熱負荷回数まで耐火物が耐用可能かは十分に知られていない。従って本研究では応力値を直接的に評価することによって、熱膨張や弾性率の議論から耐火物の破壊挙動を切り分けて検討できると考えた。

以上から、本研究では耐火物として MgO-C れんがを対象として、れんがへ繰り返し圧縮荷重を印加し、疲労破壊挙動について調査した。そのとき、れんがに含有するカーボン濃度の異なるれんがの疲労破壊特性を調査し、れんがの耐繰り返し熱負荷性との関連性について検討した。

### 2-2. 実験方法

#### 2-2-1. 疲労試験

実験方法の概略図を図 2-1 に、実験条件を表 2-1 に示す。れんが中カーボン濃度が 10, 15, 20%である3種類の市販（耐火物メーカーA 社）の MgO-C れんがを実験に使用した。骨材の最大サイズは 5mm である。ここで、MgO-C れんがはフェノール樹脂系の有機物をバインダーとして用いているが、実際の製鋼炉で使用される雰囲気（1273K 以上～1923K, CO ガスリッチ雰囲気）で加熱されると、バインダーが揮発し、最初のれんがと性質が異なる。本研究では実際の炉内で使用する状況を模擬するため、そして加熱時のれんが中のカーボンの消失を抑えるため、コークス充填、存在化の中でサンプルは 1623K, 3 時間の熱処理を行なったものを準備した。サンプルは実炉への内張り MgO-C れんが施工時の熱分布、装置の大きさと考

慮して 40mm の立方体とした。

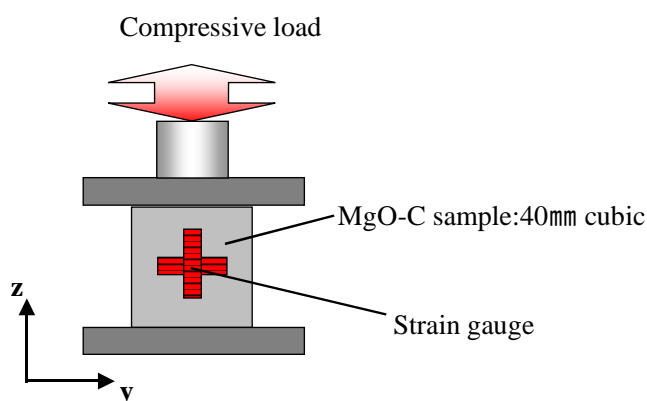


図 2-1 実験方法の概略図

実験は常温，あるいは高温に加熱した炉内で保持したれんがサンプルに対して，図 2-2 に示す载荷波形（100 秒おき，0.01Hz）で圧縮応力を繰り返し印加した。その時の荷重値（応力値）は，上限値については，別途，静的実験（圧縮破壊試験）より求めた圧縮破壊強度値を 100%としたとき，73～95%に相当する応力値を，下限値については圧縮破壊強度の 10%と固定した。本研究の疲労試験での実験条件ごとの圧縮破壊強度（平均値）の一覧を表 2-2 に示しておく。

表 2-1 実験条件

Sample		MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Apparent porosity (After heat treatment)		9.28%	10.17%	11.33%
Bulk density (After heat treatment)		2.99g/cm <sup>3</sup>	2.86g/cm <sup>3</sup>	2.75g/cm <sup>3</sup>
Sample size		40mm cubic		
Atmosphere temperature		298K, 1273K, 1473K		
Loading frequency		0.01Hz		
Compressive load	Upper limit	73% - 100% of $\sigma_c$		
	Lower limit	10% of $\sigma_c$		

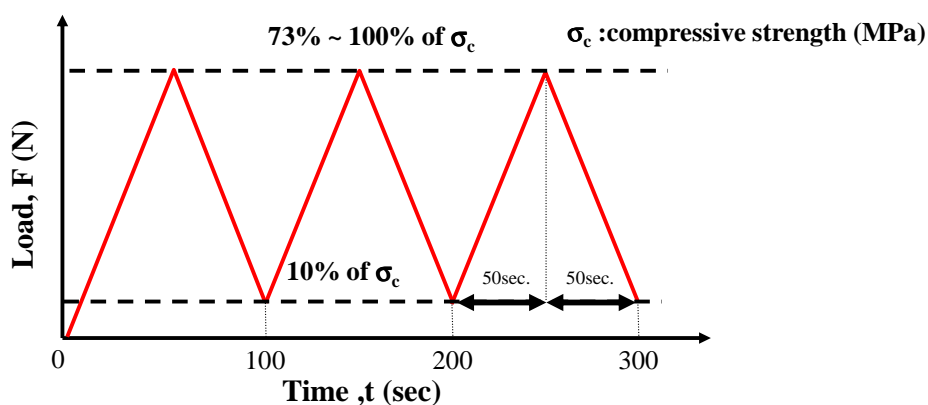


図 2-2 実験における载荷波形



疲労試験の雰囲気温度は常温で主に行ったが、MgO-20%C れんがについては 1273, 1473K でもおこなった。疲労試験を実施するに先立ち、静的圧縮試験を行ない、各種れんが、各種条件での圧縮破壊強度を測定した。図 2-3 に本実験で用いた各種れんがの圧縮破壊強度と雰囲気温度の関係を示す。各条件で得られた圧縮破壊強度の平均を表 2-2 に示す。この表 2-2 に示す値を用いて、実際の疲労試験の作用上限荷重値を決定し、実験を行なった。

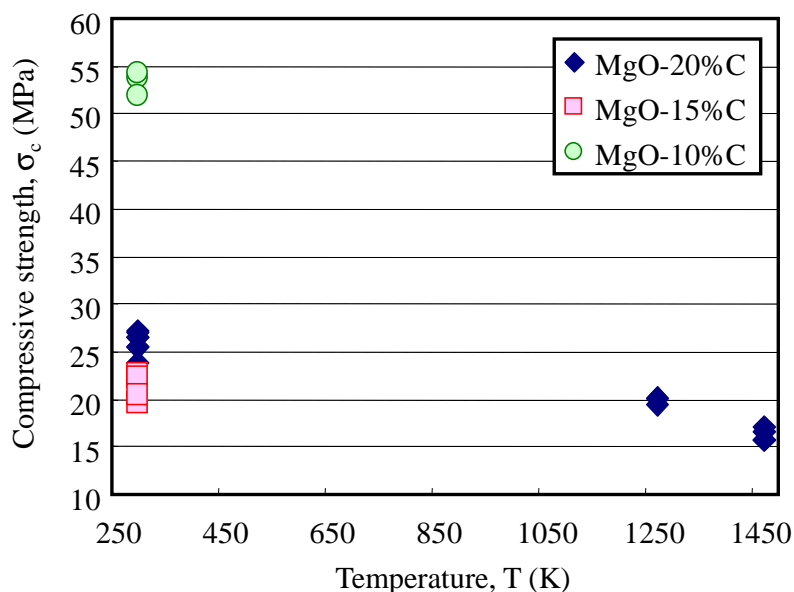


図 2-3 本実験で用いた各種れんがの圧縮破壊強度と雰囲気温度の関係

表 2-2 圧縮破壊強度の平均値

Sample		MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Compressive strength, $\sigma_c$ (MPa)	298K	53.3	21.5	25.4
	1273K			18.6
	1473K			17.0

更に、疲労試験時での繰り返し圧縮応力付与時の亀裂、空隙の増加割合の変化を調査するために、一部の試験で、繰り返し回数ごとのサンプルの動的弾性率を測定し、その変化割合を調査した。ここで、動的弾性率は断熱変化時の弾性率値を表す。疲労試験実施時に、繰り返し圧縮を各回数付与した後、試験サンプルの横方向から超音波を照射して応答時間を測定し、(2-1)式から動的弾性率値を算出した。ここで、 $X$  はサンプルの長さ(m),  $t_s$  は応答時間(s),  $\rho$  は材料のかさ密度( $\text{kg/m}^3$ )を示す<sup>4)</sup>。

$$E = v^2 \cdot \rho = \left( \frac{X}{t_s} \right)^2 \cdot \rho \quad (2-1)$$

## 2-2-2. 繰り返し熱負荷試験

次に MgO-C れんがの繰り返し熱負荷試験について、図 2-4、および表 2-3 に実験方法を示す。加熱した炉内にれんがサンプルを装入し、所定時間加熱し、その後、流水中にて急冷した。この操作を 1 つのサンプルにつき 1～10 回繰り返した。実験条件をこちらの表に示す。疲労圧縮試験を行なったものと同一のサンプルを用いた。温度は 1400℃一定とし、炉内保持時間は 15 分とした。また、熱繰り返し熱負荷試験においても、疲労試験と同様に、繰り返し熱負荷を各回数与えた後に、サンプルに超音波を照射して応答時間を測定し、(2-1)式から動的弾性率値を算出した。

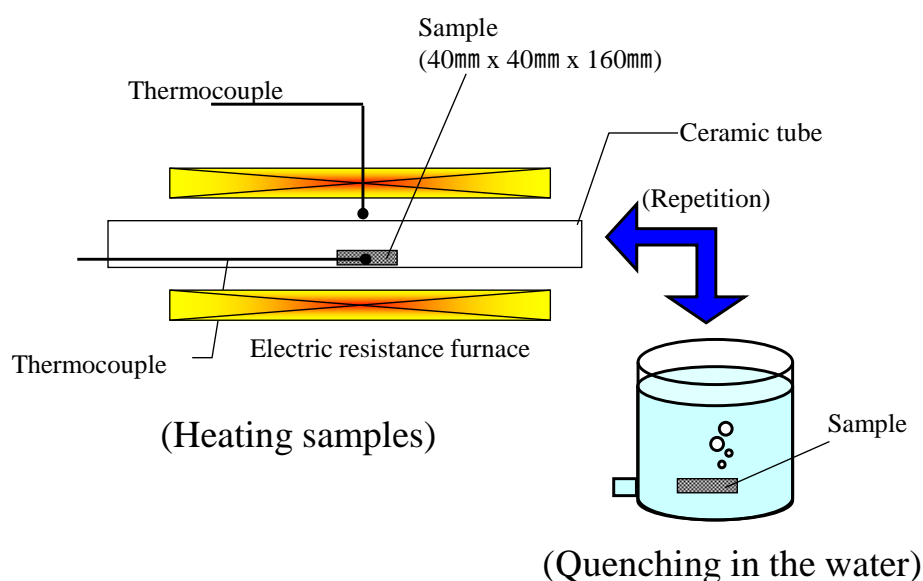


図 2-4 スポーリング試験の実験方法

表 2-3 スポーリング試験の実験条件

Sample	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Sample size	40mm X 40mm X 160mm		
Atmosphere temperature of heating	1673K		
Holding time	15 min		
Quenching method	Water quenching for 3min		
Frequency of repetition	10		

## 2-3. 実験結果

### 2-3-1. 疲労試験結果

図 2-5 に MgO-20%C の常温での作用上限応力と破壊までの载荷回数との関係 (S-N 線図) を示す。図 2-5 中の破線は以下の検討によって得られた破壊が起こりうる推定範囲を示す。図 2-3 に示した各種条件の圧縮破壊強度値を用いて Weibull 統計処理を行ない、破壊が起こりうる応力範囲を優位水準 99%で推定したところ、平均値

に対して $\pm 10\%$ 程度の範囲であった。その結果を用いて、S-N 線図の傾き（図 2-5 内のプロットに関する回帰直線の傾き）と同等の傾きを持つと仮定して、破壊が起こりうる応力範囲を見積もると、図 2-5 中の S-N 曲線の各プロットは推定の範囲内であった。よって、本実験で得られたれんがの疲労破壊応力値のバラつきは静的破壊試験から見積もった破壊が起こりうる応力の範囲内にあるとして、以降、評価を行った。

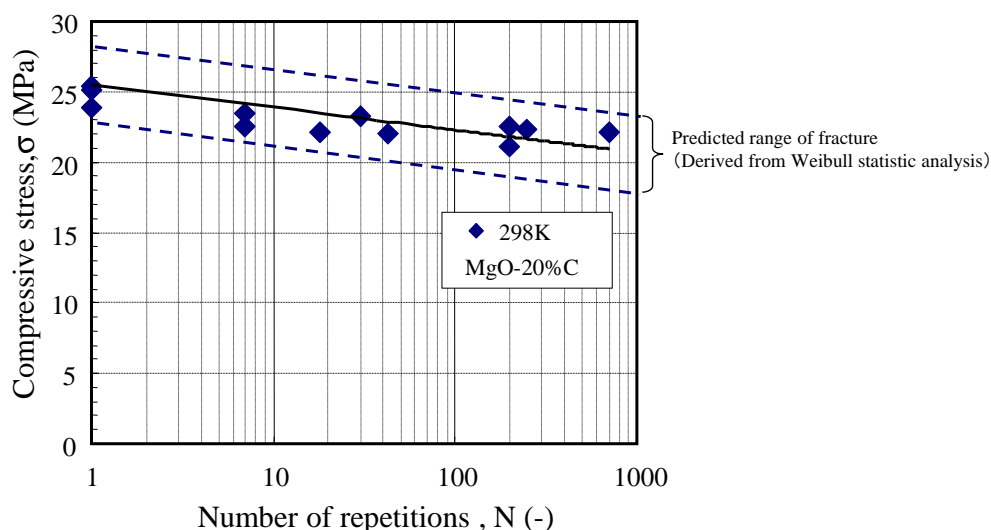


図 2-5 MgO-20%C の常温での S-N 線図

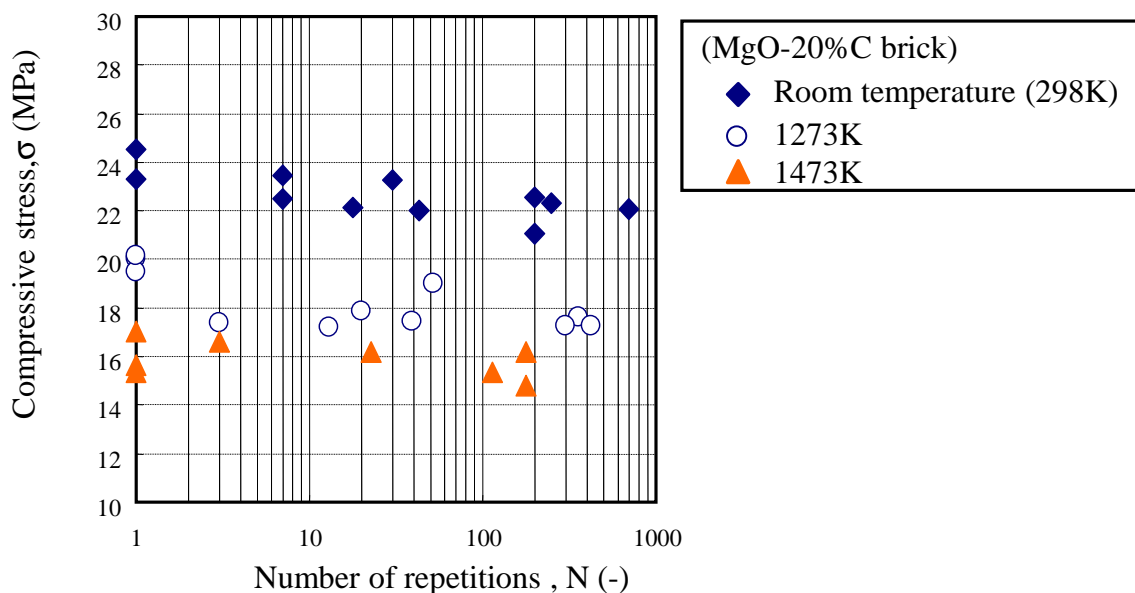


図 2-6 MgO-20%C の常温，高温での S-N 線図

図 2-6 には MgO-20%C の常温，高温での作用上限応力と破壊までの载荷回数関係を示す。図 2-6 の結果について静的破壊圧縮応力を 100%として負荷応力値を作

用応力比に変換して整理した結果を図 2-7 に示す。この図 2-6 より、MgO-C れんがにおいてもセラミックスやコンクリート、金属材料などと同様に、作用応力比が低下するほど破壊までの载荷回数が増大した。

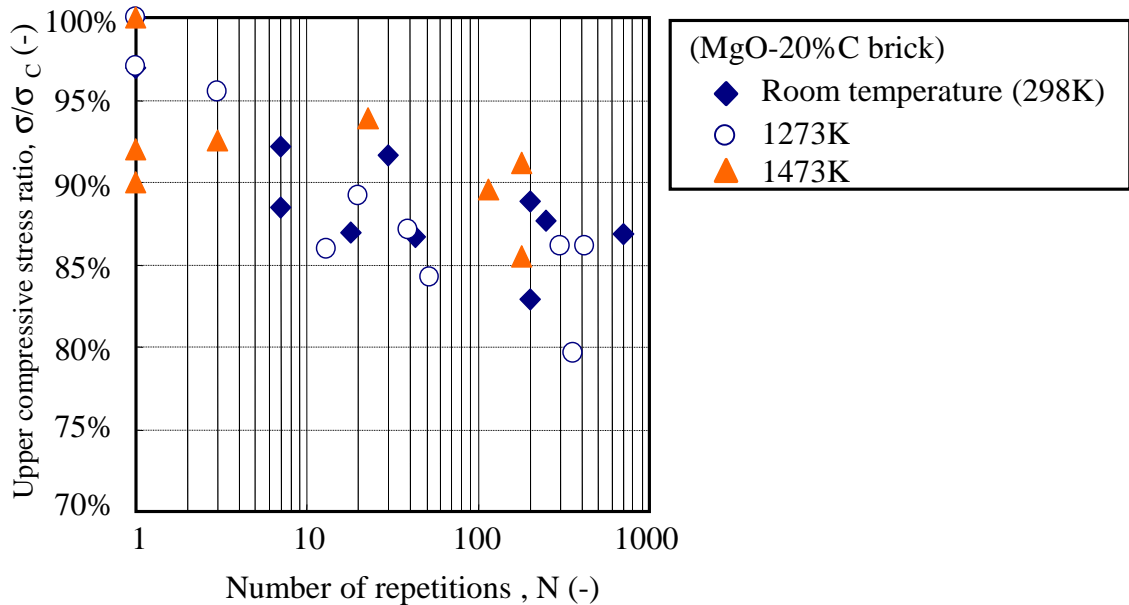


図 2-7 作用上限応力比と载荷回数の関係 (MgO-20%C れんが)

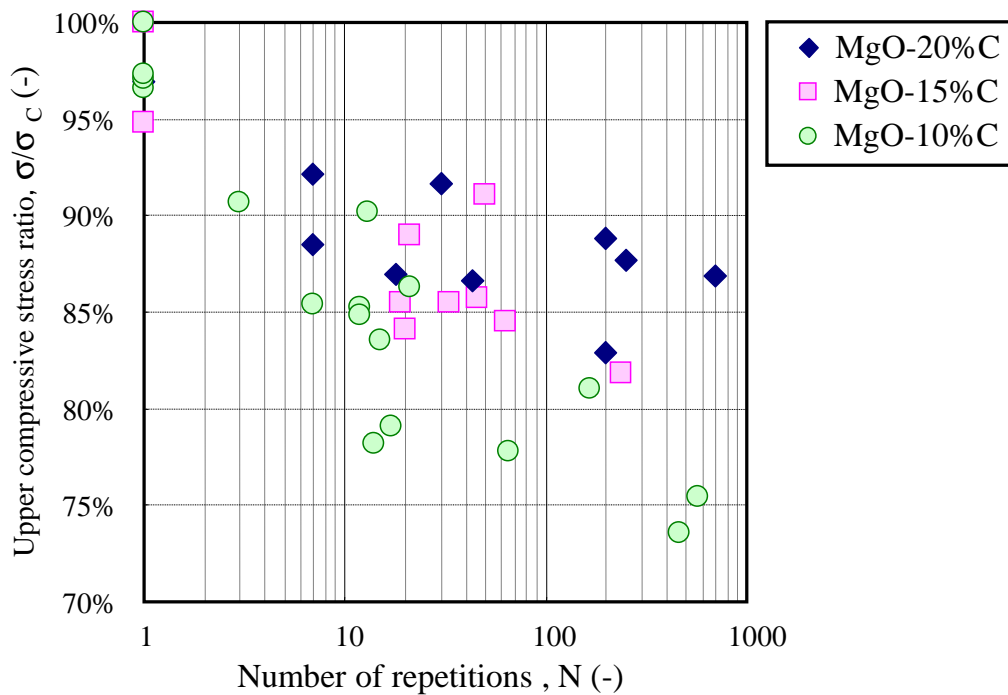


図 2-8 カーボン含有量の異なる各種 MgO-C れんがの作用上限応力比と破壊までの载荷回数の関係

また、作用応力比に対する疲労破壊の寿命については、室温、1273K、1473K 共に同程度であり、今回の MgO-C れんがについては、S-N 曲線は温度依存性を持たず、疲労破壊挙動には差は見られなかった。

なお、以降の S-N 曲線もすべて作用応力比で整理した。

図 2-8 には、カーボン含有量の異なる各種 MgO-C れんがにおける作用上限応力比と破壊までの载荷回数の関係を示す。各種れんがを比較すると、カーボン含有量の低いれんが程、作用応力比に対する疲労破壊寿命は低下した。

ここで、MgO-15%C 疲労圧縮応力印加時のれんがの横方向、縦方向のひずみの推移をこちらの図 2-9、2-10 に示す。ここで、ひずみの正値は引張、負の値は圧縮を示す。今回の実験ではポアソン効果により、横方向では引張歪み、縦方向では圧縮歪が生じた。なお、今回の評価においては、れんがの横方向と縦方向とでは異方向性がないと仮定した。これら応力-歪み曲線のうち、各方向の歪み量の最大、最小値のみを取り出し、载荷回数に対して整理したものを図 2-11、2-12 に示す。横方向の歪み量は初期にある程度増加し、その後しばらく停滞した後に破壊直前で再度増加した。この現象はコンクリートの疲労挙動とほぼ同様であった。一方、縦方向の歪み量は初期に比較的大きく低下し、その後はほぼ一定かわずかに低下する挙動を示した。

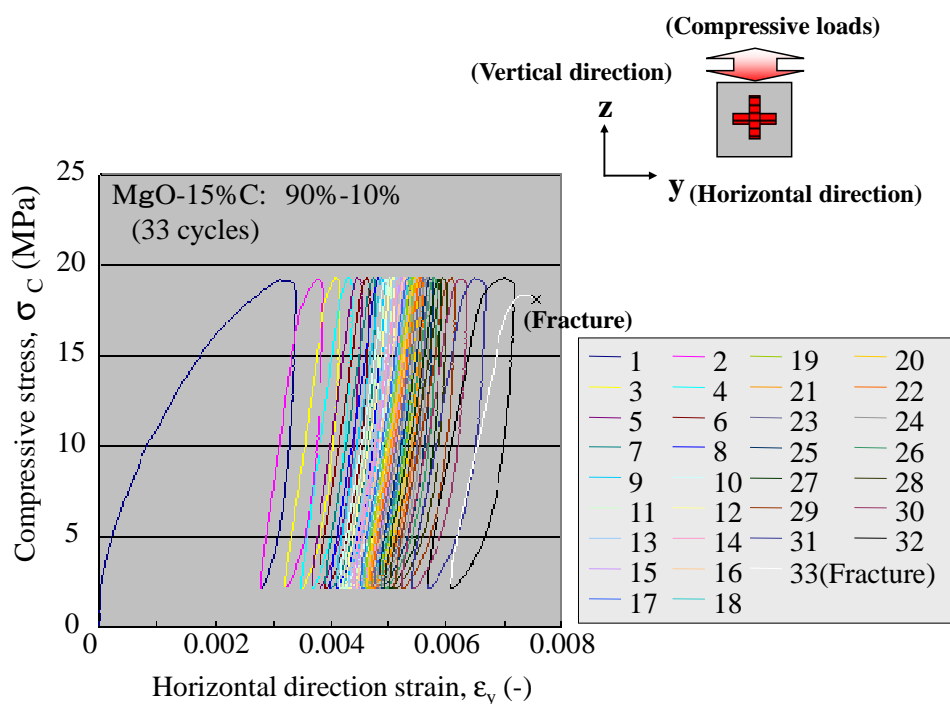


図 2-9 疲労圧縮応力印加時のれんがの横方向ひずみの推移

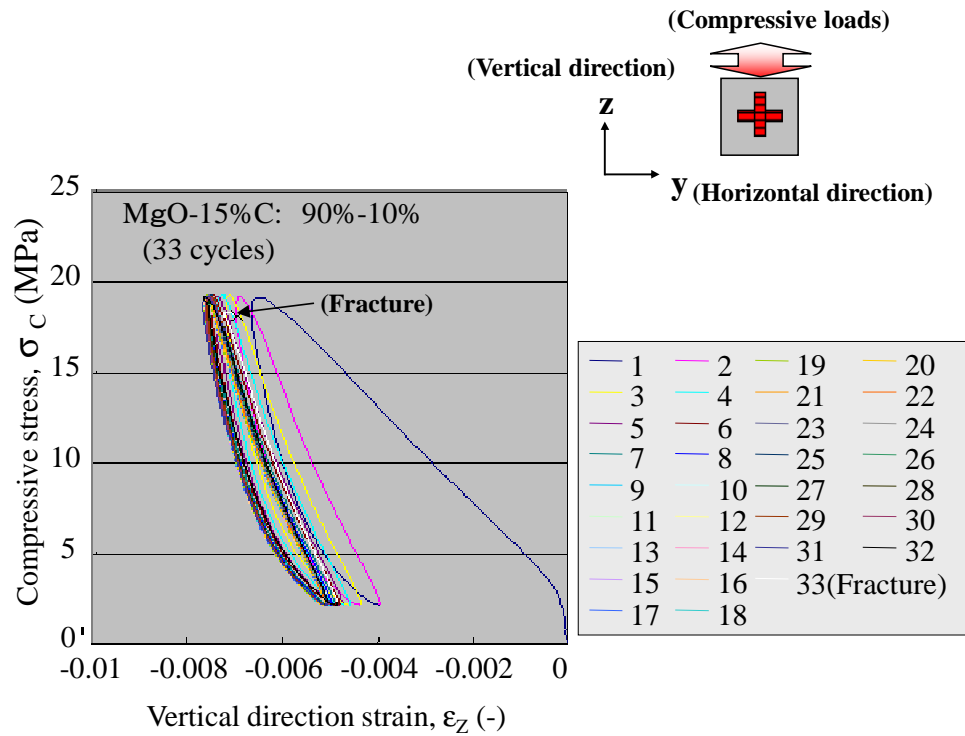


図 2-10 疲労圧縮応力印加時のれんがの縦方向ひずみの推移

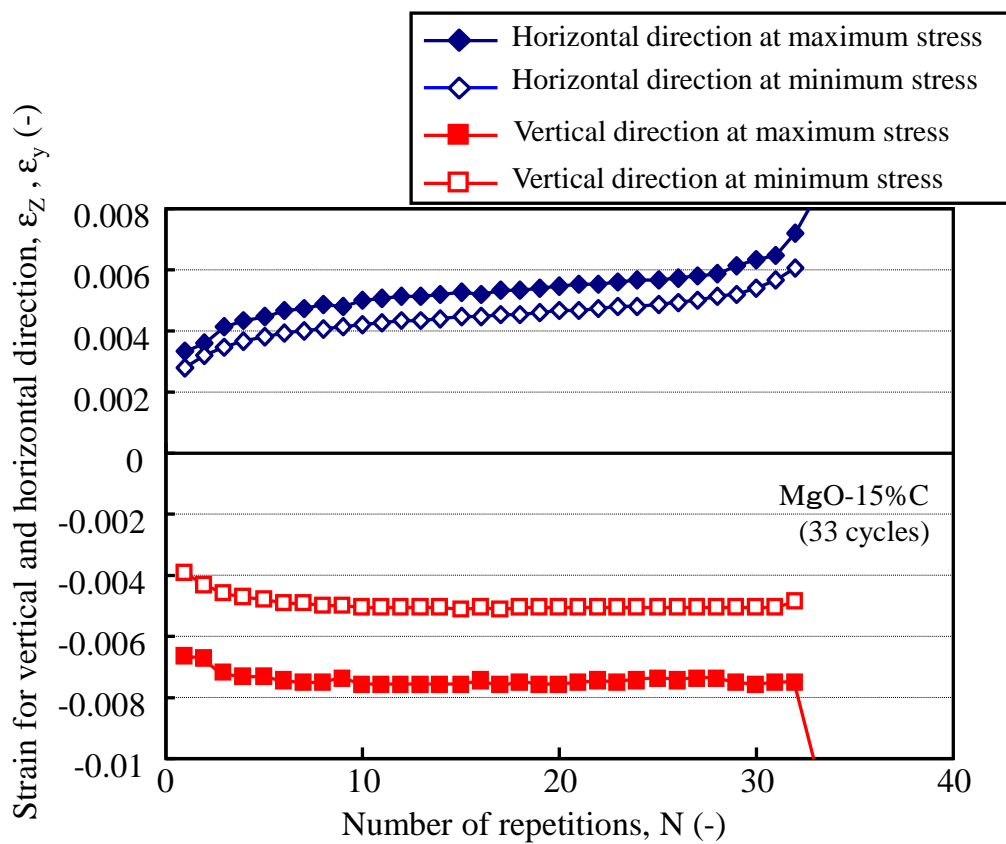


図 2-11 疲労圧縮応力印加時のれんがの最大、最小ひずみの推移  
(MgO-15%C)

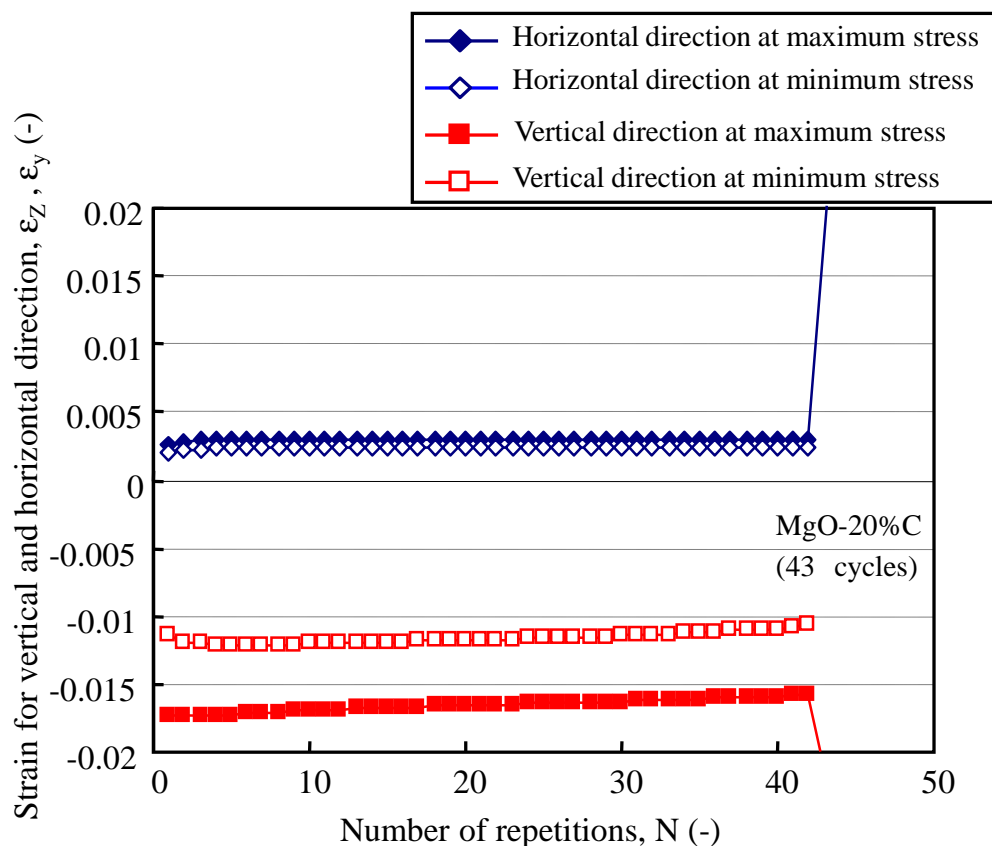


図 2-12 疲労圧縮応力印加時のれんがの最大、最小ひずみの推移  
(MgO-20%C)

ここで、カーボン含有量の異なる 3 種のれんがについて、それぞれ縦、横の歪み  
量からポアソン比を導出した。得られたポアソン比の結果を表 2-4 に示す。

表 2-4 ポアソン比の一覧  
( $\nu = -\epsilon_y / \epsilon_z$ )

Sample	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Poisson's ratio, $\nu$	0.42	0.38	0.35

### 2-3-2. 繰り返し熱負荷試験

繰り返し熱負荷試験結果の一例として、MgO-15%C れんがにおける 3 回、5 回、  
7 回の加熱、急冷後の試験サンプルの外観写真を図 2-13 に示す。ここで、加熱炉の  
雰囲気制御の精度があまりよくなく、加熱後のサンプル表面には参加した形跡が見  
られたが、酸化挙動はごく小さいものであり、繰り返し熱負荷挙動に大きな影響は

無かった。

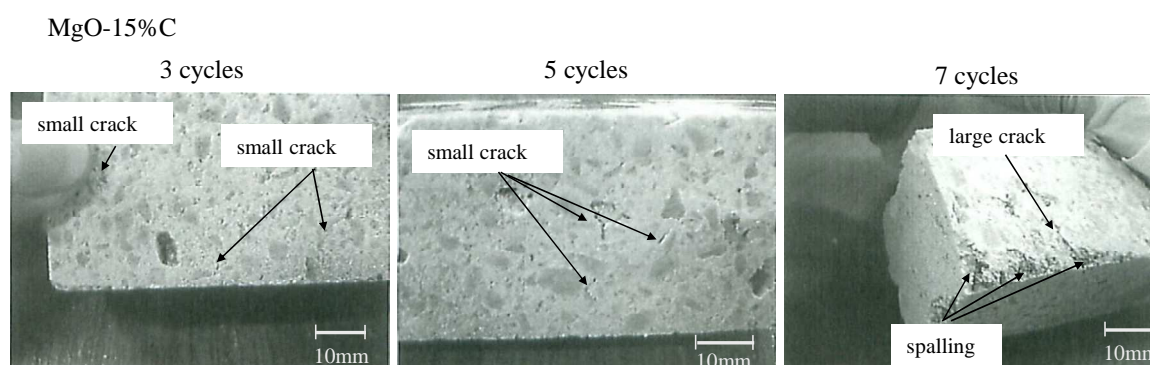


図 2-13 3 回, 5 回, 7 回の加熱, 急冷後の試験サンプルの外観写真  
(MgO-15%C れんが)

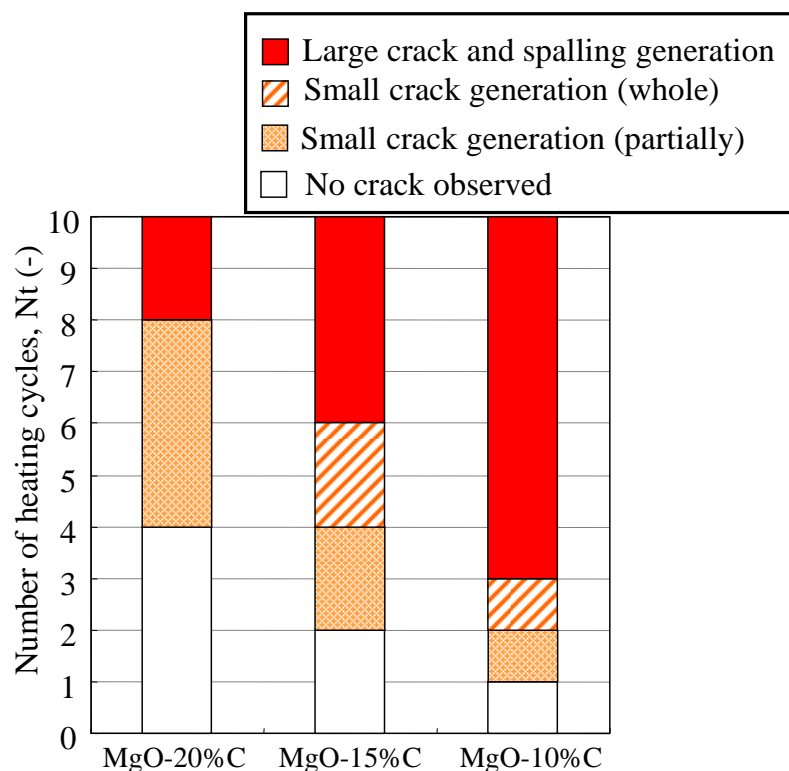


図 2-14 スポーリング試験結果

3 回加熱, 冷却後には試料表面一部に長さ 20mm 以下の比較的小さな亀裂（これを微細クラックと定義する）が発生した。また 5 回の加熱冷却後には試料全面に一樣に微細クラックが発生した。さらに 7 回加熱冷却には長さ 20mm 以上の大きな亀裂（これを粗大クラックと定義する）が発生した。これらの微細クラック, 粗大クラックをすべての試験サンプルにおいて観察された。

それぞれカーボン濃度の異なる MgO-C れんが試験サンプルにおける微細クラッ



ク、粗大クラックが発生した回数の比較を図 2-14 に示す。微細クラック，粗大クラックが発生した回数はカーボン含有量が低いれんがほど低下した。

## 2-4. 検討

### 2-4-1. 動的弾性率の変化挙動

カーボン含有量の異なる各種れんがにおいて，疲労荷重印加時の動的弾性率の変化を図 2-15 に示す。各载荷時の動的弾性率の値を载荷前の動的弾性率で除して整理したものを図 2-16 に示す。動的弾性率は各れんがとも 1 回目の载荷で大きく低下し，その後徐々に低下する挙動をとった。

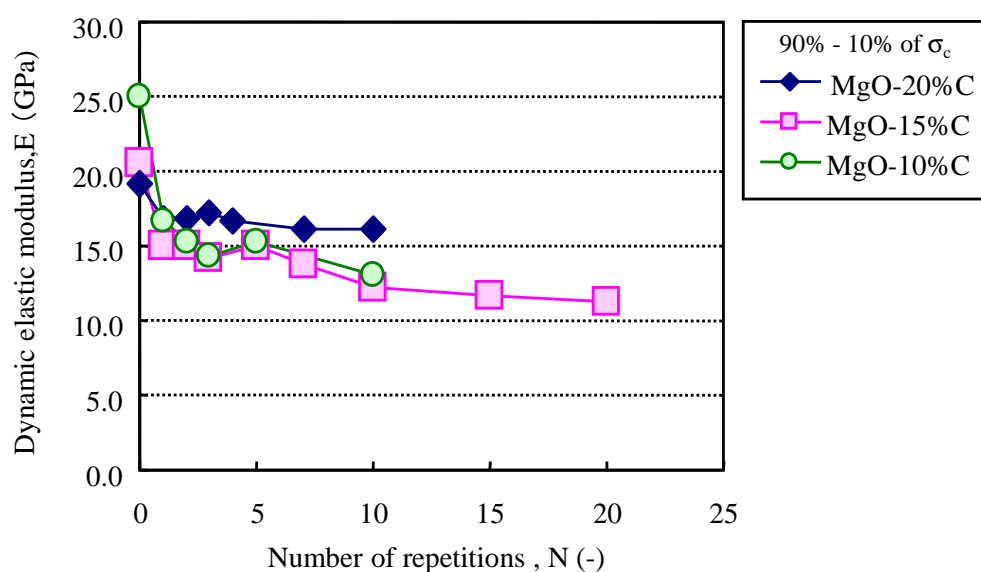


図 2-15 疲労荷重印加時の動的弾性率の変化

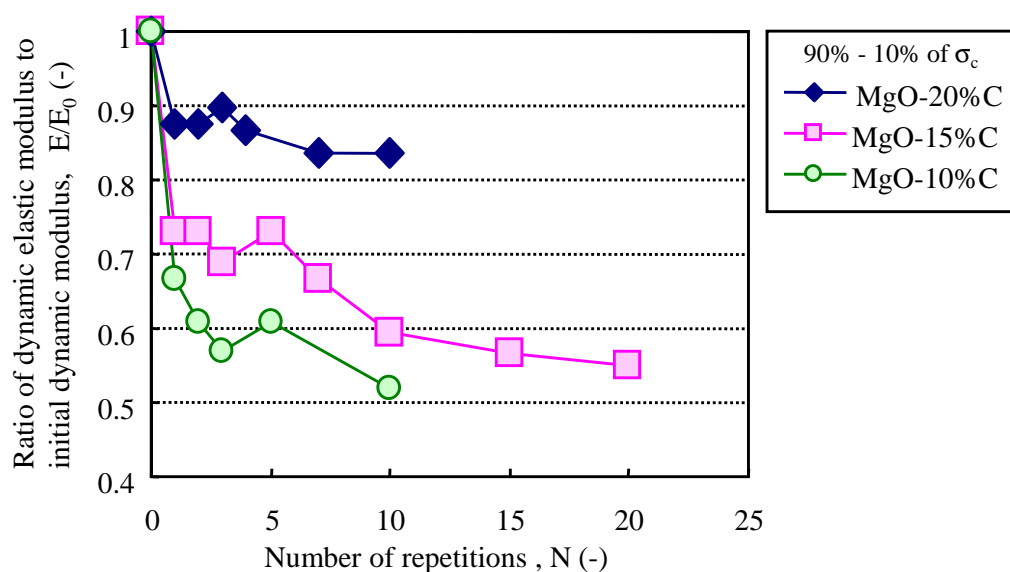


図 2-16 疲労荷重印加時の動的弾性率の低下割合の比較

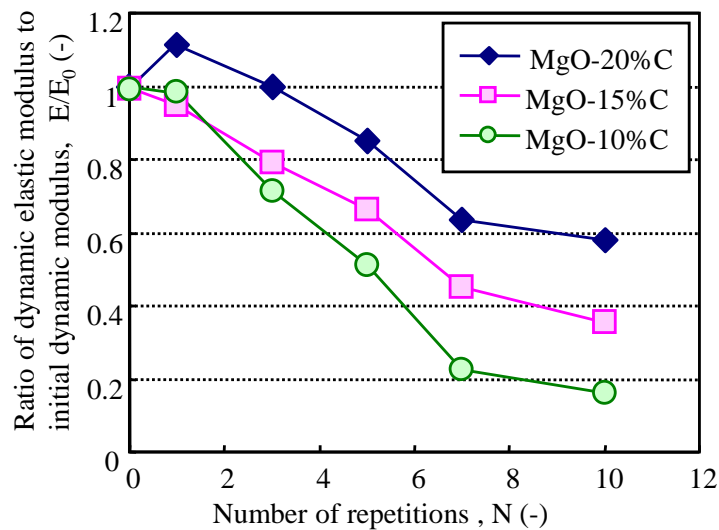


図 2-17 スポリング試験時の動的弾性率の低下割合の比較

さらに、カーボン含有量による動的弾性率の低下挙動を比較すると、カーボン含有量が低いれんがほど弾性率の低下割合は大きくなった。また、図 2-17 に繰り返し熱負荷試験実施時に測定したれんがの動的弾性率の繰り返し加熱回数に対する変化を示す。繰り返し加熱回数が増加するほど、動的弾性率は低下した。また、カーボン含有量の低いれんがほど弾性率の低下は大きくなった。

図2-16の結果より、疲労試験においては、1回目の戴荷で大きく亀裂が発生し、その後徐々に亀裂が進展、もしくは亀裂の個数が増加していくことが予想される。一方、繰り返し熱負荷試験実施時の弾性率の低下挙動は、疲労試験実施時の動的弾性率の変化と比較すると、疲労試験時に確認された繰り返し回数初期における大きな弾性率低下は見られなかったものの、カーボン含有量に対する弾性率の低下傾向はほぼ一致した。

なお、動的弾性率の低下は材料中のクラック発生量の増加が起因<sup>5-7)</sup>しているので、繰り返し熱負荷試験においても、れんが内において加熱-冷却の繰り返し回数の増加により、亀裂の進展、もしくは発生量が増加したと考えられる。

#### 2-4-2. 疲労破壊挙動と繰り返し熱負荷時の破壊との関連

2-4-1.節における検討結果から、繰返し応力印加時の弾性率低下挙動と繰返し熱負荷試験における弾性率低下挙動には、ある種の類似性が観察（確認）された。そこで、MgO-C れんがの疲労破壊挙動と繰返し熱負荷時の破壊との関連性につ

いて破壊力学的に考察を行なった<sup>7-9)</sup>。

破壊後の試料を観察したところ、亀裂はほぼ荷重印加面に対して縦方向（高さ方向）に走っていた。また、繰り返し荷重付与時、2回目以降の材料の動的弾性率は載荷回数の増加とともに徐々に低下した。さらに、図 11 より繰り返し荷重付与時の横方向の歪み量は最初と破壊直前を除き、徐々に増加した。これらの結果から、材料の破壊モードはモード I とみなし<sup>10)</sup>、繰り返し荷重印加時によって、材料内に存在する亀裂は安定的に徐々に進展すると考えられ、亀裂進展挙動に Paris 則が適用できると仮定した。繰り返し疲労荷重付与時における材料内の亀裂進展速度は、(2-2)式で表される<sup>9)</sup>。

$$\frac{da}{dN} = C \cdot \left( \frac{\Delta K}{K_{IC}} \right)^n \quad (2-2)$$

ここで、 $a$  は亀裂長さ、 $C$ , および  $n$  は材料の構成、組織、温度や試験環境などに関する固有指数である。 $K_{IC}$  は破壊靱性値を表す。 $\Delta K$  は最大応力、最小応力印加時の応力拡大係数の差であり、(2-3)式で示される。

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (2-3)$$

$K_{\max}$ ,  $K_{\min}$  は最大応力  $\sigma_{\max}$ , 最小応力  $\sigma_{\min}$ , 形状因子  $Y$ , クラック長さをを用いて(2-4)式で表される。(2-4)式を(2-3)式に代入すると、(2-5)式が得られる。

$$K_{\max} = Y \sigma_{\max} \sqrt{\pi \cdot a} \quad K_{\min} = Y \sigma_{\min} \sqrt{\pi \cdot a} \quad (2-4)$$

$$\Delta K = Y \Delta \sigma \sqrt{\pi \cdot a} \quad (2-5)$$

さらにこの 2-5 式を 2-2 式に代入して積分すると、2-6 式が得られる。

$$N = \int_{a_0}^{a_c} \frac{K_{IC}^n}{C \cdot \Delta K^n} da = \frac{2K_{IC}^n}{C \cdot Y^n \cdot \Delta \sigma^n \cdot \pi^{\frac{n}{2}} \cdot (n-2)} \left[ a_0^{\frac{n-2}{2}} - a_c^{\frac{n-2}{2}} \right] \quad (2-6)$$

ここで、 $a_0$  は初期亀裂長さ、 $a_c$  は破壊時の亀裂長さを表す。(2-6)式の両辺の対数をとると、最終的に(2-7)式が得られる。

$$\log \Delta \sigma = -\frac{1}{n} \log N + \frac{1}{n} \log \left[ \frac{2K_{IC}^n}{C \cdot Y^n \cdot \pi^{\frac{n}{2}} \cdot (n-2)} \left[ a_0^{\frac{n-2}{2}} - a_c^{\frac{n-2}{2}} \right] \right] \quad (2-7)$$

この(2-7)式において、各種疲労試験における最大、最小応力差  $\Delta \sigma$ , および破壊までの回数  $N$  をプロットし、直線関係を仮定すると、その傾きから指数  $n$  が求めら

れる（本研究では、安定亀裂進展による破壊を仮定しているため、材料定数  $n$  は見かけの値とみなす）。この  $n$  値は材料の構成、温度、試験環境などにより変化するので、各条件において、この指数  $n$  を比較検討した。

カーボン含有量が異なるれんがの疲労圧縮試験のデータを整理した結果を図 2-18 に示す。どの条件においても  $\log \Delta \sigma$  と  $\log N$  の間には直線関係が成り立つとみなすことができ、最小 2 乗法により、直線回帰し、回帰直線の傾きから指数  $n$  を求めた。

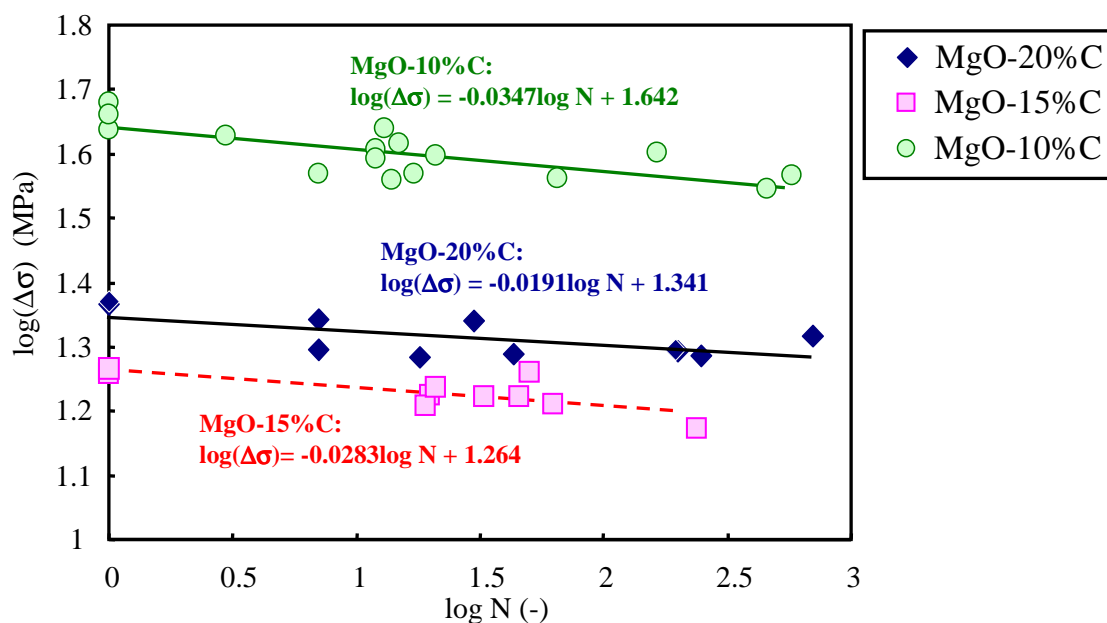


図 2-18 疲労圧縮試験データの整理結果

表 2-5 各種 MgO-C れんがの材料定数(指数) $n$ の一覧

Refractories	Temperature	Carbon content	$n$
MgO-10%C	298K	10%	29.8
MgO-15%C	298K	15%	35.3
MgO-20%C	298K	20%	52.4
MgO-20%C	1273K	20%	52.9
MgO-20%C	1473K	20%	47.8

疲労圧縮試験の結果，得られた指数  $n$  値の一覧を表 2-5 に示す。ここで， $n$  値の物理的意味は亀裂の進展や応力拡大係数の変化に対する敏感性の度合いを表し，小さいほど疲労強度の低下が著しいと報告されている。今回疲労試験を行なった **MgO-C** ではカーボン含有量の低いがほど  $n$  の値は小さくなった。また，同じカーボン含有量のれんが (**MgO-20%C**) では低温と高温とでは  $n$  の値に相違は見られず，ほぼ同等であった。

一方，繰り返し熱負荷付与，すなわち動的熱疲労における亀裂の進展速度は機械的疲労と同様に Paris 則を適用できるとみなすと，(2-8)式で示される<sup>1,2,11)</sup>。

$$\frac{da}{dN} = C' \cdot K'^{n'} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-8)$$

ここで， $C'$ ，および  $n'$  は先程と同様に材料の構成，組織，温度や試験環境などに関する固有指数， $Q$  は見かけの活性化エネルギーである。応力拡大係数  $K$  は(2-4)式と同様に(2-9)式で示される。

$$K' = Y \sigma \sqrt{\pi \cdot a} \quad (2-9)$$

(2-8)式を積分することにより(2-10)式が得られる。

$$N_t = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{C' \cdot K'^{n'} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} = \frac{2}{C' \cdot Y^{n'} \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot \sigma^{n'} \cdot (n' - 2)} a_0^{\frac{n'-2}{2}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-10)$$

ここで，今回の繰り返し熱負荷試験が流水中での冷却であるため，強制対流下での冷却と考えると，Jeager ら<sup>12)</sup>により，最大発生応力値は(2-11)式で示される。

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1-\nu}{\alpha \cdot E \Delta T} \left(1.45 + \frac{4.95}{\beta}\right) \quad (2-11)$$

ここで， $\beta$  は Biot 数と呼ばれる無次元数であり，材料の熱伝導率  $k$  (J/s/m/K)，熱伝達係数  $h$  (J/s/m<sup>2</sup>/K)，代表長さ  $L$ (m)を用いて(2-12)式の様に表される。

$$\beta = hL/k \quad (2-12)$$

(2-11)式を(2-10)式に代入すると(2-13)式が得られ，この(2-13)式の両辺の対数をとると，最終的に(2-14)式が得られる。この(2-14)式に材料の物性値，および試験条件，結果を代入することによって，疲労試験の結果と同様に指数  $n'$  を求めることができる。

$$N_t = \frac{2}{C' \cdot Y^{n'} \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot (n' - 2) \cdot a_0^{\frac{n'-2}{2}}} \left\{ \frac{1-\nu}{\alpha \cdot E \Delta T} \left(1.45 + \frac{4.95}{\beta}\right) \right\}^{n'} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-13)$$

$$\log N_t = n' \cdot \log \left\{ \frac{1-\nu}{\alpha \cdot E \Delta T} \left( 1.45 + \frac{4.95}{\beta} \right) \right\} + \log \left[ \frac{2}{C' \cdot Y^{n'} \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot (n-2) \cdot a_0^{\frac{n'-2}{2}}} \exp \left( \frac{Q}{RT} \right) \right] \quad (2-14)$$

先程の繰り返し熱負荷試験において、粗大亀裂、剥離が発生した時点の加熱回数  $N_t$ 、先ほど求めたポアソン比、また、表 2-6 に示す物性値<sup>13),14)</sup>、試験条件を(2-14)式に代入して  $n'$  の値を求めた。その結果を表 2-7、および図 2-19 に示す。繰り返し熱負荷試験より得られた  $n'$  値はカーボン含有量が低下すると低下した。繰り返し熱負荷試験において、指数  $n'$  が増加するほど耐熱衝撃抵抗が向上することから MgO-20%C れんがは相対的に繰り返し熱負荷時の破壊への耐用性に優れる材質といえる。また、疲労試験より得られた  $n$  値とほぼ同様の値となり、疲労試験、繰り返し熱負荷試験における固有指数は一致した。

以上のことから、MgO-C れんがの機械的疲労挙動と繰り返し熱負荷への耐用性との関連性が確認され、動的疲労破壊に対して強いれんがは繰り返し熱負荷への耐用性に優れる理由のひとつとなっていることがわかった。また、今回の検討結果から、繰り返し熱負荷への耐用性を定量的に評価することができるとともに、その評価を疲労試験（繰り返し応力負荷試験）から評価可能であることも明らかになった。

表 2-6 MgO-C れんがの物性値一覧

Sample	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Thermal expansion coefficient (1/K)	$1.52 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-5}$
Static elastic modulus (MPa)	1416	1108	1022
Poisson's ratio (-)	0.42	0.38	0.35
Thermal conductivity (J/s/m/K)	26.4	34.3	53.3
Representative length (m)	0.16		
Heat transfer coefficient (J/s/m <sup>2</sup> /K)	1538		
Temperature drop, $\Delta T$ (K)	1300		

表 2-7 疲労試験，スポーリング試験より得られた材料指数  $n$ ， $n'$  値の比較

Sample	$n$ (fatigue failure test)	$n'$ (thermal spalling test)
MgO-10% C	29.8	29.3
MgO-15% C	35.3	37.7
MgO-20% C	52.4	47.9

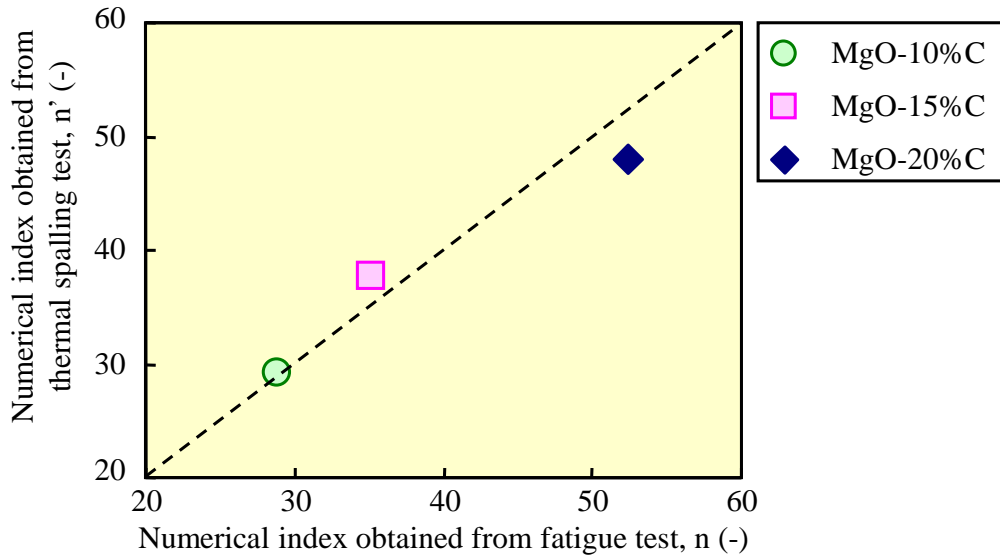


図 2-19 疲労試験，スポーリング試験より得られた材料指数  $n$ ， $n'$  値の比較

#### 2-4-3. 材料定数 $n$ とれんが中のカーボンとの物理的解釈

これまでの実験結果において，MgO-C れんが中カーボン濃度が増加すると，疲労試験，繰り返し熱負荷試験ともに材料指数  $n$  が増加した。この節では，疲労試験や破壊挙動に対する材料指数  $n$  の物理的意味，関連性について検討した。動的熱疲労破壊抵抗係数  $R_f$  は J. P. Singh et al.<sup>15)</sup> らによって(2-15)式の様に表示される。

$$R_f = \frac{K_d}{(n-2)C'} \left[ \frac{(1-\nu)k}{\alpha E} \right]^n \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-15)$$

ここで， $K_d$  は熱拡散率である。この式は材料の動的熱疲労に対する強さを表す。抵抗係数値は  $n$  値が増加すると増加する。これは， $n$  値の高い材料は動的熱疲労に対する抵抗性が高いとみなすことができる。その一方で，(2-2)式に着目すると，指数  $n$  の物理的意味は，応力拡大係数や亀裂進展の変化度合いの敏感性とみなすことができる。(2-2)式によると，1 サイクル中での亀裂進展速度は指数  $n$  の増加とともに増大する。それゆえ，疲労寿命は  $n$  値が低下すると，増加するとも考えられる。

このパラドックスについて検討する。

図 2-11, 2-12 中の荷重負荷中の水平方向の歪み挙動から、比較的低濃度の **MgO-15%C** れんがでは、水平方向の歪み量も繰り返し載荷初期から増加したため、負荷初期から亀裂が進展し始めると推定される。その一方で、**MgO-20%C** れんがでは、載荷中期までの歪み変化はほぼ 0 であり、破壊寸前で歪み速度が急激に増大したことから、破壊直前を含む載荷末期での亀裂進展速度が急激に増加したと推定される。即ち、比較的高いカーボン濃度のれんがは亀裂進展が遅く進行し（亀裂進展が開始する前の載荷回数が大きいことから）、破壊直前の亀裂進展量が大きくなるという特徴を示すと推測される。逆に、比較的低カーボン濃度のれんがは、載荷初期から亀裂進展は起こるも、亀裂進展速度は高カーボンれんがのそれよりも低い。その結果、比較的高カーボン濃度のれんがにて得られた  $n$  値は高い疲労寿命と関連性がある。つまり、疲労試験より得られた指数  $n$  値は破壊直前の載荷末期での亀裂進展速度に相応することが推定される。

次に、疲労破壊に及ぼすれんが中カーボンの影響について検討した。本検討から、レジン系バインダーの耐火物の疲労破壊挙動は温度依存性を示さず、カーボン濃度依存性を示した。他方では、耐火物の疲労破壊寿命は耐火物中の骨材と微粉部（マトリックス）間に作用する力、つまり架橋力の差と関係があると考えられる<sup>16)</sup>。今回の検討では図示していないものの、耐火物中の亀裂は粗大粒の合間を縫ってマトリックス中を進展する様子が観察された。以上の結果より、マトリックス中に存在するカーボンが亀裂の進展を妨げる、もしくは亀裂進展の抵抗体の役割をなすと推定される。それゆえ、耐火物中のカーボン含有量とともに、亀裂進展を妨げる、もしくは亀裂進展抵抗という効果が増大するため、**MgO-20%C** れんがは **MgO-15%C**、**MgO-10%C** れんがよりも高い疲労破壊寿命を有すると推測される。

## 2-5. 第 2 章の小括

各種 **MgO-C** れんがにおける疲労寿命と作用応力上限比との関係を調査し、疲労寿命に及ぼす雰囲気温度、カーボン濃度の差について検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 作用応力比と破壊までの載荷回数の関係は測定雰囲気温度の影響を受けず、常温、高温での疲労破壊挙動に差はなかった。
- (2) 同一作用応力比では、**MgO-C** れんがのカーボン濃度が低くなると破壊までの載荷回数は低下した。換言すると、カーボン濃度の高い **MgO-C** れんがは繰り返し応力に強いことがわかった。



- (3) 繰り返し熱負荷試験の結果、 $\text{MgO-C}$  れんがのカーボン濃度が低くなると亀裂剥離までの回数は低下した。
- (4) れんがの動的弾性率は疲労試験の载荷回数の増加とともに低下した。一方、繰り返し熱負荷試験では、繰り返し加熱回数の増加とともに動的弾性率は低下した。さらに、疲労試験、繰り返し熱負荷試験ともにカーボン濃度が低いれんがほど、動的弾性率の低下割合は増加した。
- (5) 動的疲労破壊挙動について、破壊力学的検討を行い、材料特性に関与する指数  $n$  を導出して比較した。その結果、今回検討した  $\text{MgO-C}$  れんがの指数  $n$  値はカーボン濃度が増加すると増加し、温度の変化に対してはほぼ一定値となった。
- (6) 疲労試験にて得られた指数  $n$  値と繰り返し熱負荷試験にて得られた指数  $n'$  値のカーボン濃度に対する傾向がほぼ一致した。このことから、動的疲労とれんがの繰り返し熱負荷との関連性として、繰り返し応力に対する強さが繰り返し熱負荷時の破壊への耐用性に優れる理由の一つとなっていると考えられる。

## 第2章の論文中の記号

$a$ : 材料中亀裂長さ (m)

$a_0$ : 材料中初期亀裂長さ (m)

$a_c$ : 破壊発生時の材料中亀裂長さ (m)

$C, C'$ : 材料定数 (-)

$E$ : 材料の弾性率(MPa)

$K$ : 応力拡大係数 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )

$K_{IC}$ : 破壊靱性値 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )

$K_d$ : 材料の熱拡散率( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$k$ : 材料の熱伝導率( $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ )

$h$ : 固体表面上を流れる流体の熱伝達係数( $\text{J}/\text{s} \cdot \text{m}^2/\text{K}$ )

$L$ : 材料の代表長さ (m)

$N$ : 繰り返し载荷の回数 (-)

$N_i$ : 繰り返し加熱/冷却の回数 (-)

$n, n'$ : 材料定数 (-)

$Q$ : 亀裂進展の見かけの活性化エネルギー( $\text{J}/\text{mol}$ )

$R$ : 気体定数 ( $\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ )

$R_f$ : 動的熱疲労破壊抵抗係数 (-)

$T$ : 温度(K)

ts:応答時間 (s)  
Y: 形状因子(-)  
 $\alpha$ : 熱膨張係数 ( $K^{-1}$ )  
 $\beta$ : Biot 数(-)  
 $\nu$ : ポアソン比 (-)  
 $\sigma$ : 発生応力 (MPa)  
 $\rho$ : 材料のかさ密度 ( $kg/m^3$ )

## 第2章の参考文献

- 1) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics (Second edition), A Wiley-Interscience Publication (Jon Wiley and Sons Inc.), New York (London Sydney Toronto) (1961), 787.
- 2) 星山泰宏, 野村修, 西尾英明, 市川健二: 耐火物, 48 (1996), 1, 35.
- 3) 柿原昌佳, 多田秀徳, 飯田栄司: 耐火物, 61 (2009), 6, 285.
- 4) 石川 誠: 耐火物, 52 (2000), 12, 667.
- 5) W. J. Lee and E. D. Case: J. Mater. Sci., 25 (1990), 5043.
- 6) W. J. Lee and E. D. Case: Material and Science and Engineering, A154 (1992), 1.
- 7) 西田俊彦, 安田榮一: セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社, 東京 (1987), 205.
- 8) 岡村弘之: 線形破壊力学入門, 培風館, 東京 (1976), 133.
- 9) T. Fett, G. Martin, D. Munz and G. Thun: J. Mater. Sci., 26 (1991), 3320.
- 10) G. R. Irwin: Handbuch der Physik, Vol. 6, Springer Verlag, Berlin (1958), 551.
- 11) D. P. H. Hasselman and W. A. Zdaniewski: J. Amer. Ceram. Soc., 61 (1978), 375.
- 12) J. C. Jaeger: Philos. Mag., 36 (1945), 418.
- 13) Okayama Ceramics Center Home Page: <http://occ.optic.or.jp/>
- 14) Refractories Handbook: Published by The Technical Association of Refractories, Tokyo, (1998), 523.
- 15) J. P. Singh, K. Nihara and D.P. H. Hasselman: J. Mat. Science, 16 (1981), 2789.
- 16) T. Akatsu: Private communication

## 第3章：MgO-C れんがの繰り返し熱負荷による破壊挙動の温度依存性

### 3-1. 緒言

前章ではこれまで破壊力学的な視点に基づき繰り返し熱負荷時の破壊挙動に関する検討を行なってきた<sup>1-3)</sup>。例えば，MgO-C れんがを対象とした疲労破壊挙動を評価するとともに，破壊力学的に疲労破壊挙動を考察して MgO-C れんがにおける疲労破壊と繰り返し熱負荷時の破壊との関連性を検討し，疲労破壊に強いれんがが繰り返し熱負荷時の破壊に対する耐用性に優れる理由のひとつとなっていることを明らかにした<sup>1)</sup>。このように耐火物の，疲労破壊挙動や亀裂進展挙動を把握することは，繰り返し熱負荷時の破壊に対する耐用性の良否を検討する上で重要と考えられる。ここで，耐火物の熱繰り返し熱負荷挙動に及ぼす温度の影響を物理的にかつ定量的に解析することによって，熱衝撃破壊の起こる繰り返し熱負荷回数の予測が期待される。そこで，本研究では，製鋼用耐火物の代表的な材質である MgO-C れんがを対象として，耐火物の熱繰り返し熱負荷破壊および亀裂進展挙動に及ぼす温度，カーボン濃度の影響を破壊力学的観点から解析することを目的とし，調査を行なった。

### 3-2. 実験方法

実験に適用したサンプル条件を表 3-1 に示す。焼結 MgO 骨材（純度：98%，平均粒径：1.15mm）および焼結 MgO 微粉（純度：98%，平均粒径：0.07mm），鱗状黒鉛（純度：97%，平均粒径：0.15mm）を原料として，フェノールレジンバインダーとして，MgO-C れんがサンプルを作成した。MgO 原料，カーボン原料はその配合として，カーボン含有量が，10，15，20wt%となるように混合され，その後フェノールレジンとその混合物中に 3wt%の割合で添加した。混合物をダイス中に装入し，フリクションプレスを用いて，並型れんが（230mm×114mm×65mm）のサイズに成形した。（金属粉などの添加剤は本研究で用いたれんがには含有していない。）ここで，MgO-C れんがは一般的にフェノールレジンなどの有機化合物をバインダーとして使用している。MgO-C れんがは製鋼工程の雰囲気温度（1473K 以上，CO 雰囲気）に加熱されると，バインダーの揮発が起こり，れんがの構造，結合形態が変化することが知られているため，本研究では，実炉内部の状況を模擬し，かつ加熱中の MgO-C れんが中のカーボンの酸化を抑止する目的で，コークスを充填した SiC 製さやの中にサンプルれんがを装入し，それを電気炉内に設置して 1623K で 3 時間加熱するという熱処理を行った。図 3-1 に実験方法を示す。加熱した炉内

にれんがサンプルを装入し、所定時間加熱し、その後、専用治具（ tong ）を用いて瞬時にサンプルを炉から取出し、293K の流水中にて急冷した。この操作を1つのサンプルにつき最大30回繰り返した（30回の根拠は、本実験で確実に破壊が起きる範囲、かつ一日で可能な繰り返し加熱/急冷の回数の上限を考慮したうえで決定）。実験条件を表3-2に示す。温度は1623K、1673K、1773Kの3条件で行なった。加熱中の雰囲気はN<sub>2</sub>、炉内保持時間は予備検討の結果から完全に内部まで均一温度と予測される15分とした。

表 3-1 繰り返し熱負荷試験に用いたれんがサンプル

		MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
MgO material		Fused magnesia		
Average diameter:	Over 2mm	31 wt%		
	less than 2mm	69 wt%		
Carbon material		Flake graphite		
Carbon content		10wt%	15wt%	20wt%
Binder material		Phenolic resin (novolak type)		
Binder content		3 wt%		
Apparent porosity		9.28%	10.17%	11.62%
Bulk density (g·cm <sup>-3</sup> )		2.99	2.86	2.75

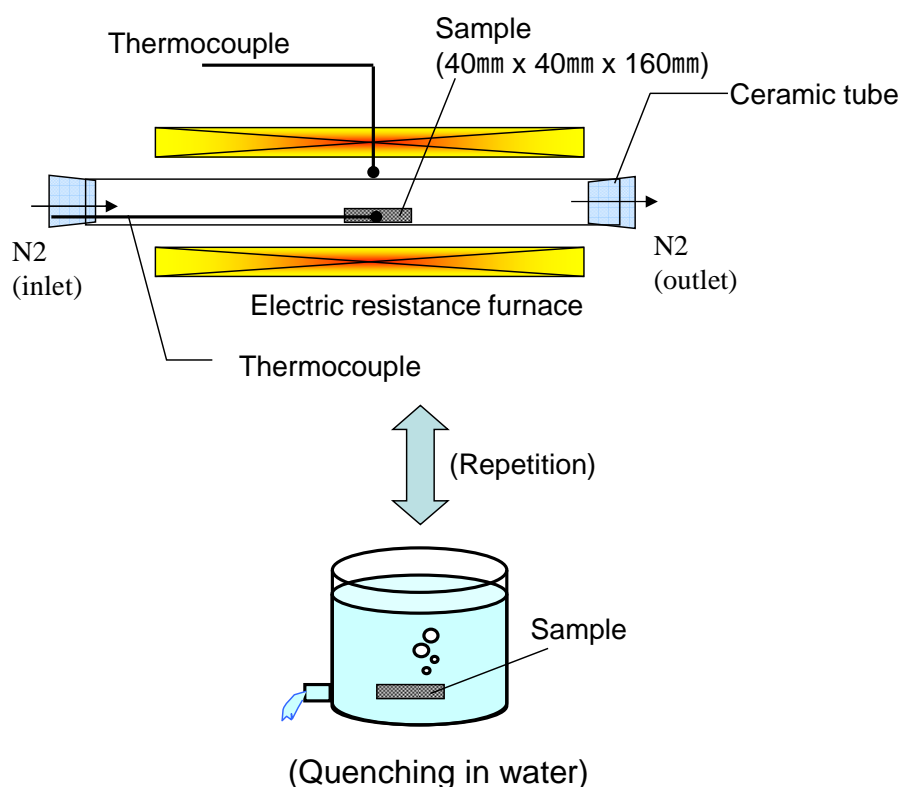


図 3-1 繰り返し熱負荷試験の実験方法

表 3-2 繰り返し熱負荷試験の実験

Sample	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Sample size	30mm × 30mm × 100mm		
Ambient atmosphere	N <sub>2</sub>		
Heating temperature	1623K, 1673K, 1773K		
Holding time	15 min		
Quenching method	Water(293K) quenching for 3min		
Number of repetition	30 (maximum)		

評価として、繰り返し加熱/急冷後のサンプル表面の亀裂発生有無を観察し、亀裂の発生回数の比較を行った。この時、れんがの表面に観察された長さ 10mm 未満の細かい亀裂を **Small crack** と定義した。その後、れんがの表面に観察された長さ 10mm 以上の亀裂を **Large crack** と定義した。なお、炉からサンプルを取り出す際、常温の大気に一瞬曝されるが、水中急冷による放出熱量に比較すると、無視できる量とみなすことができ、**Small crack**、**Large crack** とも水中急冷時に発生したものとみなした。

また、繰り返しの加熱/冷却の実験中、加熱炉からの取り出し、あるいは流水中での冷却により、れんが中のカーボンが酸化されてしまい、サンプルの表面が白っぽくなったが、このカーボンの酸化領域はごく表層のみであり、亀裂の進展に関しては内部（特に亀裂発生先端部の位置）にはほとんど影響がないと考え、評価を行った。

### 3-3. 実験結果

実験結果の一例として、図 3-2 に **MgO-20%C** れんがを 1773K で、加熱⇔冷却を繰り返し行なったときのサンプルの外観写真を示す。3 回の加熱/冷却繰り返し後、れんがの表面に **Small crack** が観察された。その後、8 回経過後にれんがの表面から長さ 10mm 以上の **Large crack** が観察された。図 3-3 に、1623K での繰り返し加熱/冷却試験時に各種 **MgO-C** れんがに発生した **Small crack**、**Large crack** の回数を整理した結果（複数回実験実施した後の平均）を示す。れんが中のカーボン濃度が減少すると、**Small crack**、**Large crack** が発生したときの回数  $N_i$  は低位となった。図 3-4 には、それぞれ **MgO-10%C**、**MgO-15%C** および **MgO-20%C** れんがサンプルの熱繰り返し熱負荷試験結果として、各種れんがの **Large crack** の発生回数と加熱温度の関係を示す。

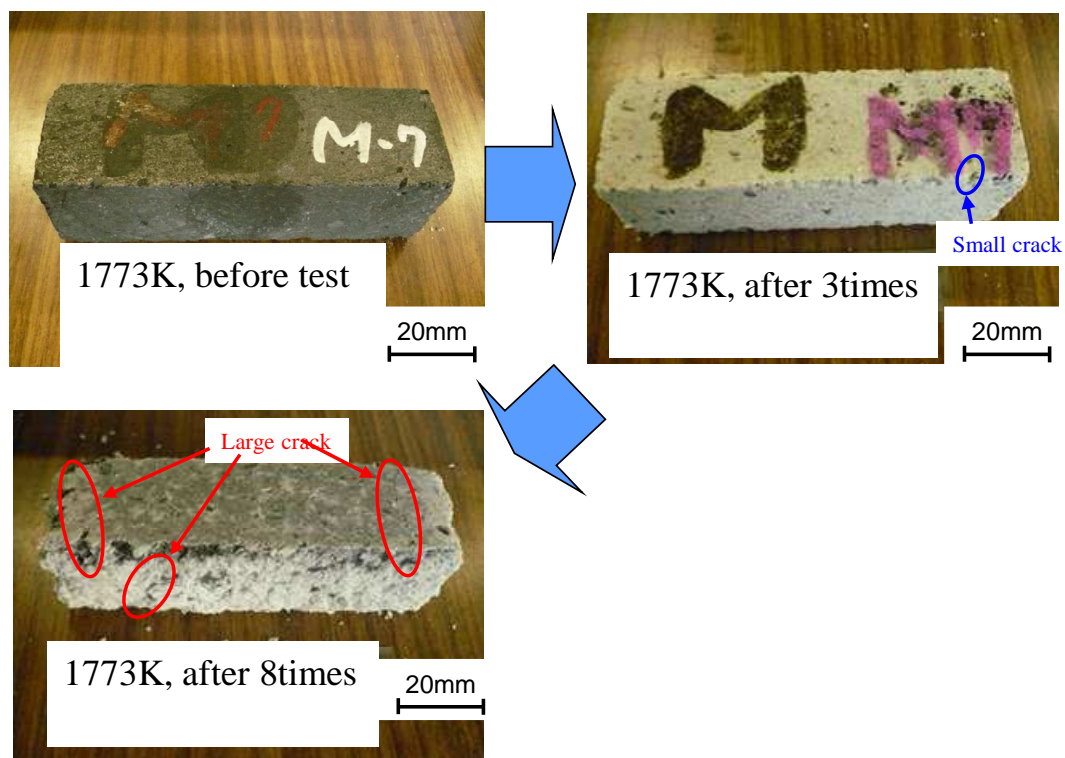


図 3-2 MgO-20%C れんがの加熱⇄冷却を繰り返し実施のサンプルの外観写真

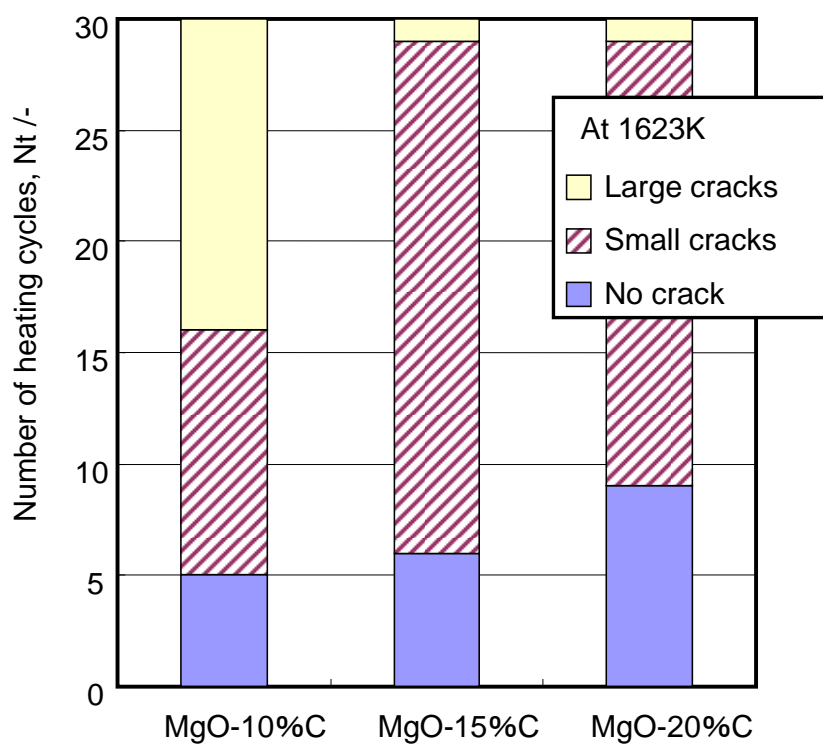


図 3-3 MgO-C れんがの加熱⇄冷却繰り返し試験結果

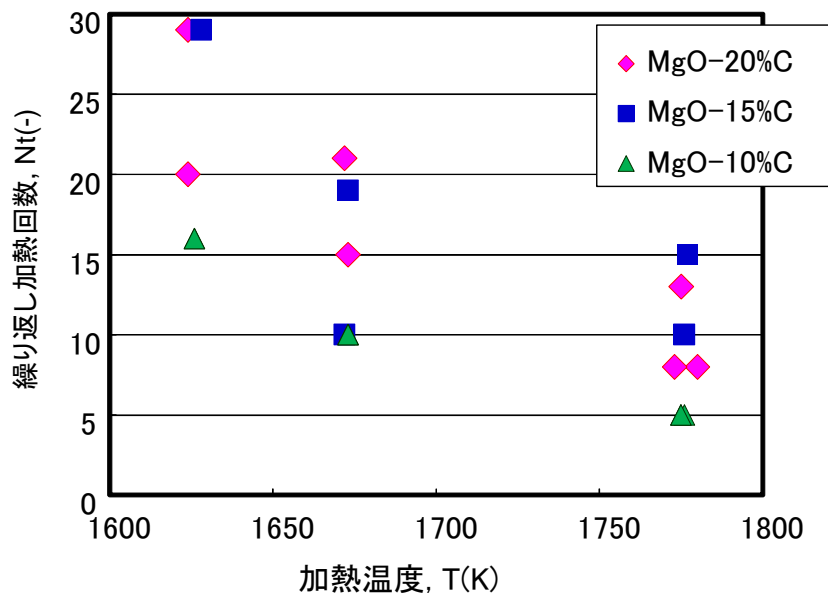


図 3-4 Large crack の発生回数と加熱温度の関係

ここで、Small crack はサンプル表層のごく浅い位置に小さく発生する。このクラックはカーボンが酸化消失した後の表面に発生する事もあり、MgO-C れんが本来のれんが中に発生するクラックとは異なる可能性もあり得る。そこで、本研究では確実に MgO-C れんが層内を伝播している亀裂“Large crack”に着目し、以降の解析対象に適用した。また、繰り返し加熱/冷却後のサンプル表面に観察される Small crack や Large crack は常に 1 本のみとは限らず、時には複数発生する可能性がある。更にいくつかの Small crack が連結して一つの Large crack を形成する可能性も考えられる。しかし、繰り返し加熱/冷却後のサンプル上の Small crack の発生状況を観察した結果、亀裂の発生に偏りは見られず、一様に分布していた。また、Large crack が発生すれば、材料の機械特性に影響を及ぼす（Large crack が 1 本でも発生した以降は、同様の Large crack が発生し、材料の機械特性は急激に低下する。その意味では Large crack 発生開始したタイミングは材料の機械特性劣化開始点とみなすことができる。）と予測できるため、Large crack が 1 本でも発生した繰り返し加熱/冷却回数を評価の対象とした。図 3-3 より、第 2 章の結果と同様、加熱温度が低下すると、Small crack, Large crack が発生した回数が大きくなった。

### 3-4. 考察

#### 3-4-1. 耐火物の熱繰り返し熱負荷挙動の破壊力学的考察

##### 1) 理論

繰り返し熱負荷時の破壊は、①構成原料の熱膨張差に起因した亀裂発生、②冷却時に表面に発生する熱応力、いずれかによっておこると考えられる、MgO-C れんがを構成する原料の熱膨張係数は、黒鉛（C 軸に垂直方向: $1.0 \times 10^{-6}$  (1/K)、C 軸方向: $27 \times 10^{-6}$  (1/K)）、MgO: $13.5 \times 10^{-6}$  (1/K)と報告されており<sup>4)</sup>、この熱膨張差に起因して亀裂が内部に発生する可能性は否定できない。しかしながら、温度の変化に伴うれんがの機械特性の変化（耐火物の弾性率は一般的に亀裂が存在すると低下する）はセラミックスのそれと比較すると小さく<sup>5)</sup>、駿河らによると、これは温度変化に伴うれんがの充填構造、組織の変化が小さいためと報告されている<sup>6)</sup>。この事はMgO-C れんが内に大きな温度勾配が生じたときに熱膨張による応力歪みが小さいことを意味する。したがって、本研究において繰り返し熱負荷時の破壊に及ぼすMgO、黒鉛の熱膨張差の影響は小さいと考えられる。

繰り返し熱負荷試験においてサンプルを観察したところ、サンプルの亀裂は主に冷却時に発生、進展していた。そこで、加熱/冷却に伴うサンプルの表面に発生する応力の繰り返し変化によって亀裂が発生して破壊に至る、いわゆる動的熱疲労による破壊現象を考え、考察を行った。一般的に高温に加熱された物体が冷却される時、その冷却は物体の表面から内部に向かって進行する。このとき、物体内部では熱膨張が起こることから圧縮応力が発生し、その一方で物体表面には、「作用・反作用の法則」から引っ張り応力が発生する事が予想される<sup>5)</sup>。また、実験結果から亀裂は物体の表面から発生しており、これを Irwin の弾性理論に当てはめると、破壊のモードは1、すなわち単純引っ張りによる破壊、と考える事が出来る<sup>7,8)</sup>。これらのことから、繰り返し熱衝撃付与、すなわち動的熱疲労における亀裂の進展速度は、機械的疲労と同様に Paris 則を適用できるとみなすことができ、応力拡大係数を用いて(3-1)式で示される<sup>8-11)</sup>。

$$\frac{da}{dt} = A \cdot K^{n'} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-1)$$

ここで、A、および  $n'$  は材料の構成、組織、温度や試験環境などに関する固有指数、Q は見かけの活性化エネルギーを表す。応力拡大係数 K は(3-2)式で示される。Y は形状因子で、サンプルが大きい場合はその値は1と近似する事ができる。

$$K = Y \sigma \sqrt{\pi \cdot a} \quad (3-2)$$

ここで、通常、亀裂進展速度は時間で微分するが、本研究では、繰り返し加熱/冷却実験の経過を時間ではなく回数で評価している。従って結果を本研究の実験評価に則した形で解析するため、今回は時間ではなく回数で微分することとした。ここで、繰り返し加熱/冷却時に発生する応力値は温度の変化に伴い、変化するが、



実験が周期的なサイクルで実施されていると考え、温度変化が周期関数で表すことができるかと仮定すると、繰り返し加熱/冷却実験の経過時間と回数の関係は、温度変化の周期: $\tau$ (s)を用いて、(3-3)式で表すことができる(3-3)式内の[]はガウス関数)。よって、(3-4)式で示される関係から、亀裂進展速度を回数で微分することが妥当であると考えることができ、(3-1)式は(3-5)式のように書き直すことができる。

$$N_t = [t/\tau] \quad (3-3)$$

$$\frac{da}{dN_t} = \frac{da}{dt} \cdot \frac{dt}{dN_t} \quad (3-4)$$

$$\frac{da}{dN_t} = A \cdot K^{n'} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-5)$$

(3-2)式を(3-5)式に代入し、その結果を積分することにより(3-6)式が得られる。ここで、 $a_0$ ,  $a_c$ はそれぞれ、初期亀裂長さ、破壊直前の亀裂長さを表す。

$$N_t = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{A \cdot K^{n'} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} = \frac{2}{A \cdot Y^{n'} \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot \sigma^{n'} \cdot (n'-2)} \left[ a_0^{\frac{n'-2}{2}} - a_c^{\frac{n'-2}{2}} \right] \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-6)$$

この時一般に、

$$a_c \gg a_0 \quad -\frac{(N'-2)}{2} < -2 \quad (3-7)$$

であるため、(3-6)式は以下のように近似できる。

$$N_t = \frac{2}{A \cdot Y^{n'} \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot \sigma^{n'} \cdot (n'-2)} a_0^{\frac{n'-2}{2}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-8)$$

ここで、本研究の繰り返し熱負荷試験が流水中での冷却であるため、強制対流下での冷却と考えると、Jeager ら<sup>12)</sup>により、最大発生応力値: $\sigma$ は(3-9)式で示される。

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1-\nu}{\alpha \cdot E \Delta T} \left( 1.45 + \frac{4.95}{\beta} \right) \quad (3-9)$$

ここで、 $E$ は材料の弾性率(MPa)、 $\alpha$ は材料の熱膨張係数(K<sup>-1</sup>)、 $\nu$ はポアソン比(-)、 $\Delta T$ は加熱/冷却の温度差をそれぞれ表す。 $\beta$ は Biot 数と呼ばれる無次元数であり、材料の熱伝導率: $k$ 、熱伝達係数: $h$ 、代表長さ: $L$ を用いて(3-10)式の様に表される。

$$\beta = hL / k \quad (3-10)$$

(3-9)式、(3-10)式を(3-8)式に代入すると(3-11)式が得られ、この(3-11)式を整理す

ると(3-12)式が得られる。

$$\ln N_t = \ln \left[ \frac{2}{A \cdot Y^{n'} \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot (n-2) \cdot a_0^{\frac{n'-2}{2}}} \right] + n' \ln \left\{ \frac{1-\nu}{\alpha \cdot E \Delta T} \left( 1.45 + \frac{4.95}{\beta} \right) \right\} + \left( \frac{Q}{RT} \right) \quad (3-11)$$

$$\ln N_t = \frac{Q}{RT} + \ln \left[ \frac{2}{A \cdot a_0^{\frac{n'-2}{2}}} \right] + n' \ln \left\{ \frac{1-\nu}{\alpha \cdot E \Delta T} \left( 1.45 + \frac{4.95}{\beta} \right) \right\} + \ln \left[ \frac{2}{Y^{n'} \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot (n'-2)} \right] \quad (3-12)$$

本研究で、急冷を行ったとき、急冷した瞬間のサンプル表面は水温とほぼ等しくなるが、内部は炉内温度にほぼ等しいと予想される。加熱炉内の温度と水温（本研究では一定温度）との温度差により熱応力が発生すると考えると、サンプル内部温度（すなわち加熱炉内温度）に応じて、亀裂進展挙動は異なると推定される。その亀裂進展の温度依存性が見かけの活性化エネルギーに相当する。そこで、(3-12)式を用いて、見かけの活性化エネルギーの導出を行った。

## 2) 計算結果

本研究より得られた Large crack の発生回数、各種物性値、特性値らをこの 3-12 式の左辺に代入し、温度の逆数に対してプロットして、これらの関係に対して直線関係を仮定すると、その回帰直線の傾きから、亀裂進展速度に関する見かけの活性化エネルギーが求めることができる（図 3-5 参照）。

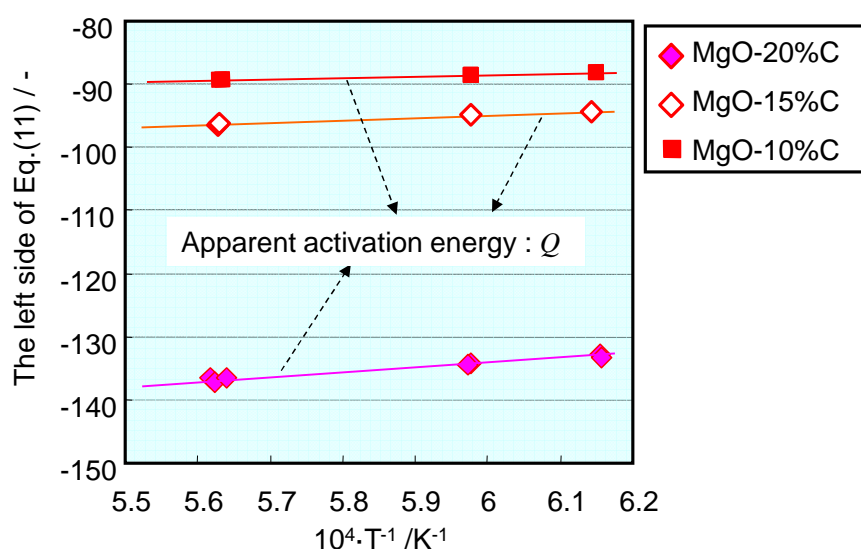


図 3-5 (3-12)式による整理結果

表 3-3 (3-12)式に代入する物性値一覧

Sample	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Thermal expansion coefficient ( $K^{-1}$ )	$1.52 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-5}$
Static elastic modulus (MPa)	1416	1108	1022
Poisson's ratio (-)	0.42	0.38	0.35
Thermal conductivity ( $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	26.4	34.3	53.3
Representative length (m)	0.1		
Heat transfer coefficient of water ( $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	1538		
Temperature of water, $T_w$ (K)	293		
Material index, 'n' (-)	21.4	29.7	42.2

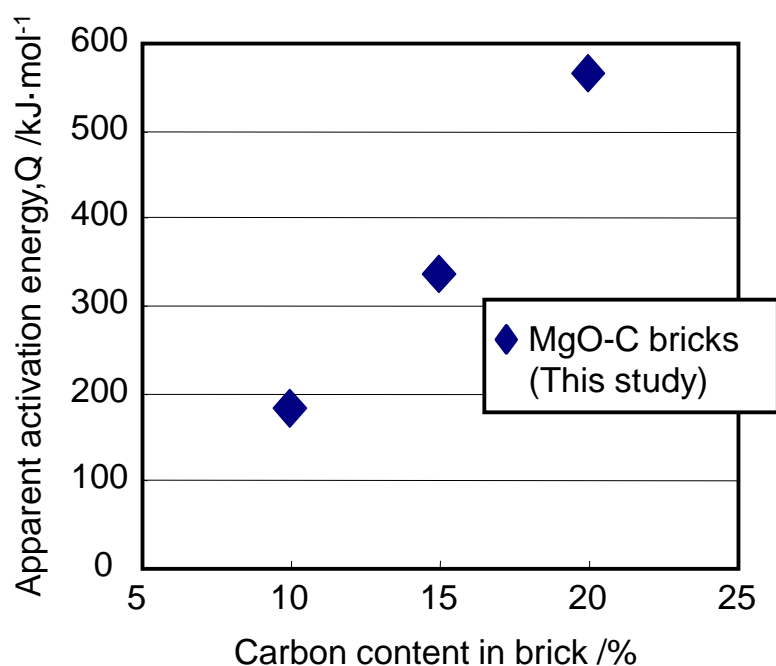


図 3-6 見かけの活性化エネルギーとれんが中カーボン濃度の関係

なお、(3-12)式に代入する物性値一覧を表 3-3 に示す。以前、当研究部にて評価した、熱膨張係数、静弾性率、ポアソン比、熱伝導率、熱伝達係数、および Paris 則の式中の材料定数をそれぞれ代入した<sup>1)</sup>。図 3-6 に得られた見かけの活性化エネルギーをれんが中カーボン濃度の関係を示す。れんが中のカーボン濃度が増加すると、

見かけの活性化エネルギー値は増加する傾向が確認された。ここで、ファインセラミックスの分野では、亀裂進展速度の見かけの活性化エネルギーの値がいくつか報告されている。今回得られた MgO-C れんがの見かけの活性化エネルギーがセラミックスのそれに対して比較した結果を図 3-7 に示す。MgO-C れんがの見かけの活性化エネルギーは Silica ガラスのそれよりも大きく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{ZrO}_2$  のそれらよりも小さい値であることがわかった<sup>10,11,13-15</sup>。

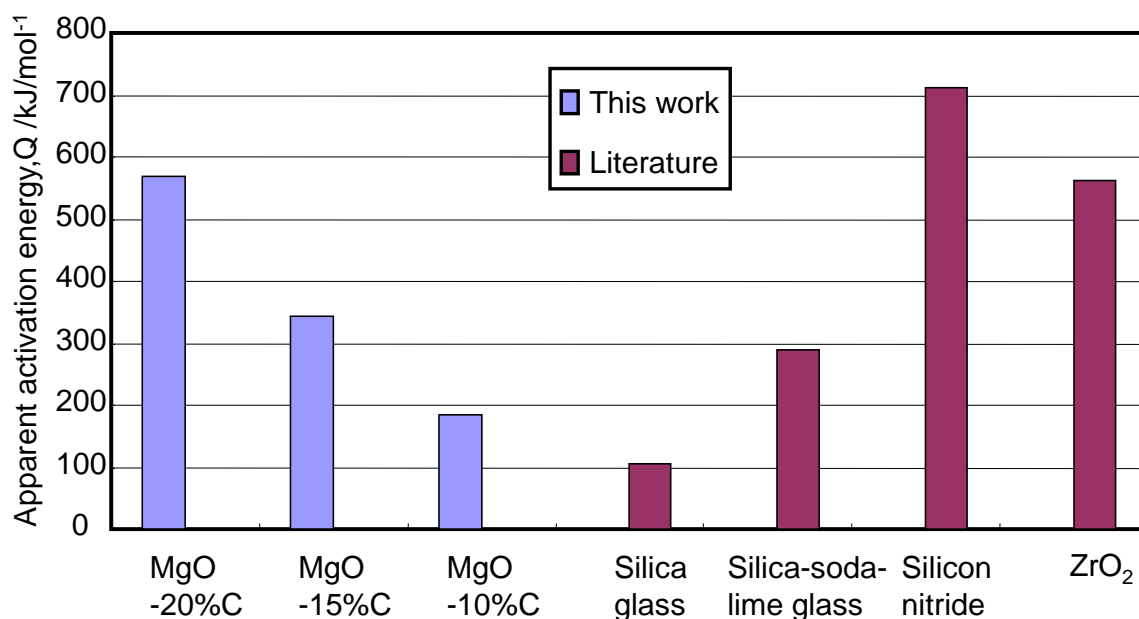


図 3-7 亀裂進展の見かけの活性化エネルギー値の比較

### 3-4-2. 熱衝撃破壊のおこる繰り返し加熱回数の予測

本研究で得られた見かけの活性化エネルギーを用いて、実験結果の再現を試みた。本研究での計算に用いた物性値一覧を表 3-4 に示す。大方の物性値は表 3-3 と同様の値を用いた。また、材料定数  $A$  については、先ほど検討した(3-12)式の形式で整理した回帰直線の切片から求めた。また、初期クラック長さには水銀ポロシメーターを用いて測定した細孔径分布の平均値を用いた。計算結果と実験結果の比較を図 3-8 に示す。本研究結果より求めた見掛けの活性化エネルギー、材料定数を適用しているため、当然ではあるが、実験結果と計算結果は大方一致した。

更に、本研究の解析検討結果が他の実験条件下での適用可能性について確認した。第2章にて記載した熱繰り返し熱負荷破壊に及ぼすカーボン濃度依存性を調査した<sup>4)</sup>ときの実施条件、および検討で得られた定数値（材料定数など）等、表 3-5 に示される数値を用いて、粗大亀裂の発生回数を計算した。粗大亀裂発生回数の計算値

と実験結果の比較を図 3-9 に示す。計算結果は実験結果に大方一致した。よって、本研究の検討結果が他の **MgO-C** れんがでも適用可能である事がわかった。以上までの検討により、今回の解析手法の適用で熱繰り返し熱負荷による **MgO-C** れんがの破壊回数の予測可能性が見出された。

表 3-4 計算に用いた物性値一覧

Sample	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Material index, 'A' /-	$3.43 \times 10^{-3}$	$1.48 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$
Initial crack length, /m	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$

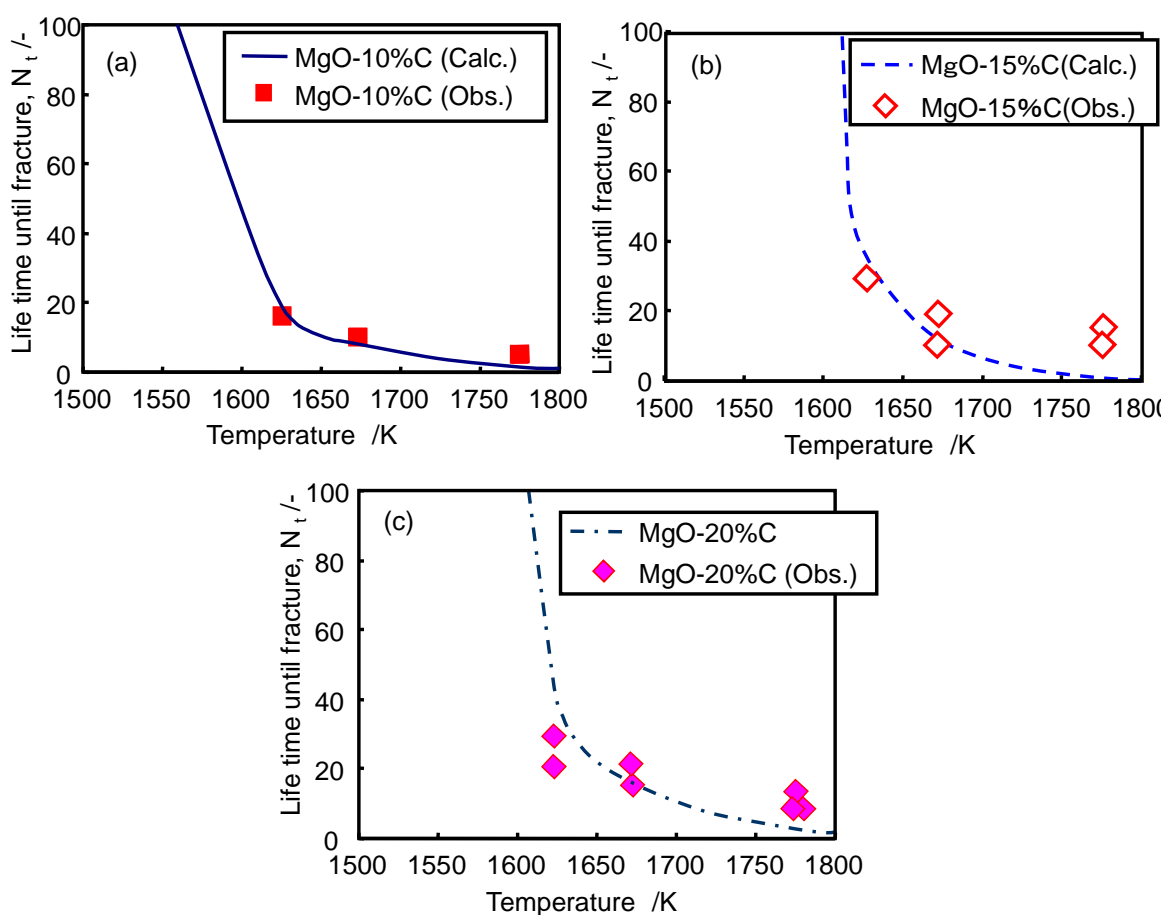


図 3-8 繰り返し熱負荷試験の実験結果と計算結果の比較

表 3-5 計算に用いた物性値一覧（第 2 章の実験条件）

	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Temperature /K	1673	1673	1673
Material index ,n /-	29.8	35.3	52.4
Initial crack length /m	$4.0 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-5}$
Elastic modulus /MPa	1416	1108	1056
Bio number /-	6.99	5.38	3.46
Thermal expansion ratio /-	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.11 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-5}$

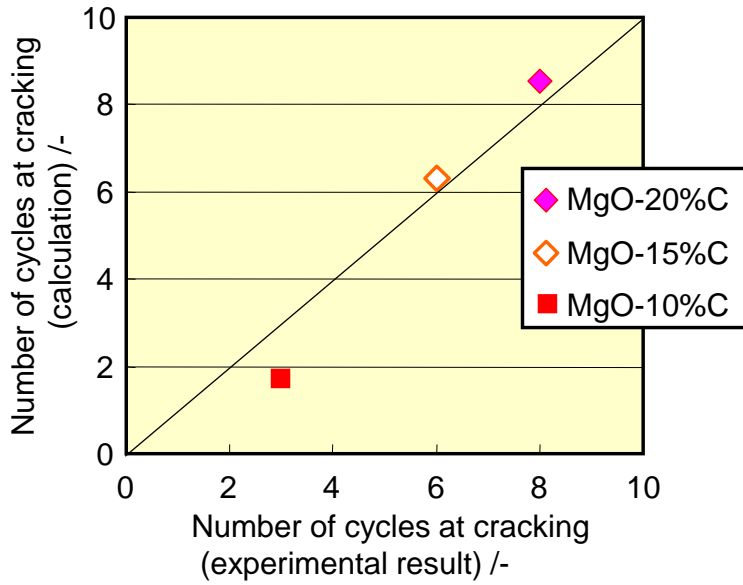


図 3-9 繰り返し熱負荷試験（第 2 章）の実験結果と計算結果の比較

### 3-4-3. 見かけの活性化エネルギーの解釈

本研究結果から、加熱温度の違いによりれんがサンプルに生じた亀裂の進展挙動は異なっており、この亀裂進展挙動の温度依存性をより深く検討することが重要である。そこで、本章の最後に、本研究で得られた「亀裂進展速度の見かけの活性化エネルギー」の解釈について検討した。

(3-5)式は以下のように展開する事ができる。

$$\frac{da}{dN_f} = A \cdot (Y\sigma\sqrt{\pi})^{n'} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot a^{\frac{n'}{2}} \quad (3-13)$$

反応速度論との相似性を仮定して (3-13)式を見ると、 $a^{\frac{n'}{2}}$  の項は亀裂進展速度の Driving force 項に相当し、右辺のそれ以外の項  $A \cdot (Y\sigma\sqrt{\pi})^{n'} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  は反応速度定数に相当し、 $Q$  は反応速度の温度依存性に相当するといえる。これが何の現象、反応に相当するかについて更に検討した。

図 3-10 に、MgO-C 系材質の TEM 画像を示す。バインダー由来のガラス状炭素が MgO とグラファイトの間に存在している状況が観察された。これより、MgO 粒子/ガラス状炭素、またはグラファイト/ガラス状炭素間の結合が分断されたときに亀裂の伝播が起こると考えた。

一般的に無機材料などの亀裂進展挙動、K-V 線図は 3 つの領域に区分される。第 I 領域では、クラック先端での化学反応（水和物など微細組織による腐食など）を伴ったプロセスゾーン形成、領域 II では、水和物など侵食種のクラック先端への拡散）、領域 III では機械的作用と化学的作用の複合要因の両方が亀裂進展速度に影響を与えると考えられている<sup>16)</sup>。このうち、I の領域では材料の動的破壊（疲労破壊）と何らかの関係が有り、一般には Paris 則を適用して亀裂進展速度が整理される。今回の実験が水中での冷却であったことを考慮すると、具体的な亀裂進展速度の律速段階として、

a):MgO の水和反応によるクラック進展

b):H<sub>2</sub>O, 熱などを起因とするカーボン結合の解離反応  
が考えられる。

まず、MgO の水和反応の可能性について検討する。仮にこの反応が律速段階と仮定すると、耐火物中に発生した亀裂は MgO マトリックス中を伝播し、その速度は MgO の条件のみに関係してくるはずである。その結果、亀裂進展挙動はカーボン濃度の大小に関係なく、ほぼ一樣な値となり、見かけの活性化エネルギー値もカーボン濃度依存性がなくなる事が予想される。しかしながら、これまでの調査、評価より、MgO-C れんがの亀裂進展挙動、亀裂進展抵抗にカーボン濃度依存性が確認されていること、図 3-6 より亀裂進展速度に関する見かけの活性化エネルギーにカーボン濃度依存性が確認されたことを考慮すると、この仮説は矛盾を生じるために却下されるべきと考える。

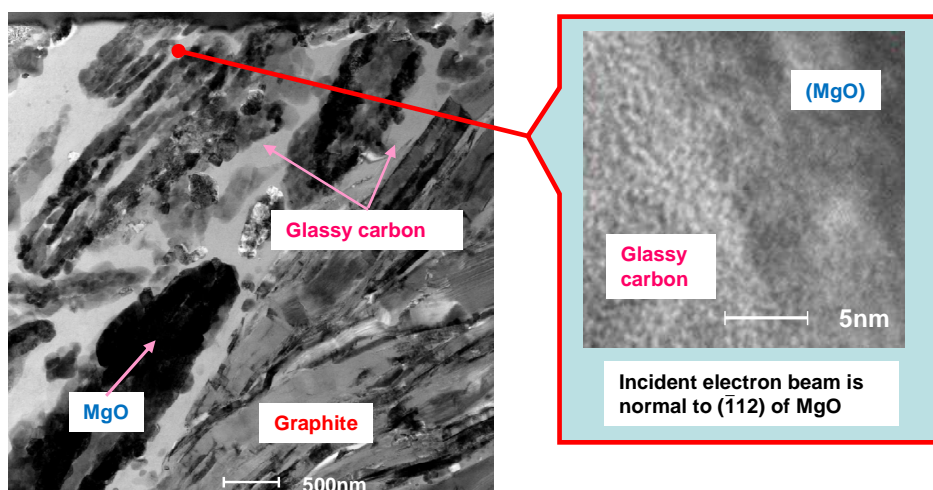


図 3-10 MgO-C れんがの TEM 画像

次に、カーボン結合解離の可能性について検討する。MgO-C れんがの微粉部はバインダー由来のガラス状炭素が MgO とグラファイトの間に存在している事が予想される。ガラス状炭素とグラファイトでは、物理特性、機械特性が大きく異なる事が予想される。よって、これら 2 相間の界面近傍で物性の不一致性より、結合の解離が起こる事が予想される。具体的な解離可能性の要因として、

b)-1:カーボン結合の熱エネルギー付与による解離

b)-2:加熱時にグラファイト/ガラス状炭素界面の格子の再配列に伴う欠陥等の移動

などが考えられる。実際に何が起きているかについては、現段階では明らかではないため、これらの要因は推定の域を脱していない。しかしながら先述の様に、MgO-C れんがの破壊力学特性にカーボン濃度依存性が確認されたことも考慮して、MgO/カーボン間の反応の可能性について比較すると、カーボン結合の解離の可能性は否定できない。よって、上記までの検討から、本研究で得られた見かけの活性化エネルギーは、その具体的な要因は明らかではないものの、グラファイト/ガラス状炭素間のカーボンボンドの解離と関連性があると予想した。

今回、考えた耐火物への熱付与時の破壊発生に関するエネルギー変化の模式図を図 3-11 に示す。熱エネルギー、機械的エネルギーが材料内へ投入され、材料内での内部エネルギー（歪みエネルギー）が蓄積される。具体的には、亀裂発生位置近傍において与えられるエネルギーとはその位置で受ける熱応力に起因した機械的エネルギーをその位置の熱エネルギーが挙げられる。なお、このときの温度は亀裂発生位置における温度を本研究ではみなした。これが遷移状態に達したときにカーボン/ガラス状炭素間の結合が分断され、一気にエネルギーが解放されて、各種因子に消費され破壊が進行すると推定される。このとき、基底状態から遷移状態に達



するまでのエネルギー差（状態の差）が見かけの活性化エネルギーに相当すると考えられる。今回の検討結果から、カーボン濃度の高い **MgO-C** れんがは相対的にグラファイト/ガラス状炭素間の結合数が多くなるため、遷移状態に達するまでの投入エネルギー量（積算値）も相対的に多く必要となる。それに伴い、見かけの活性化エネルギーが高位になったと考えられる。

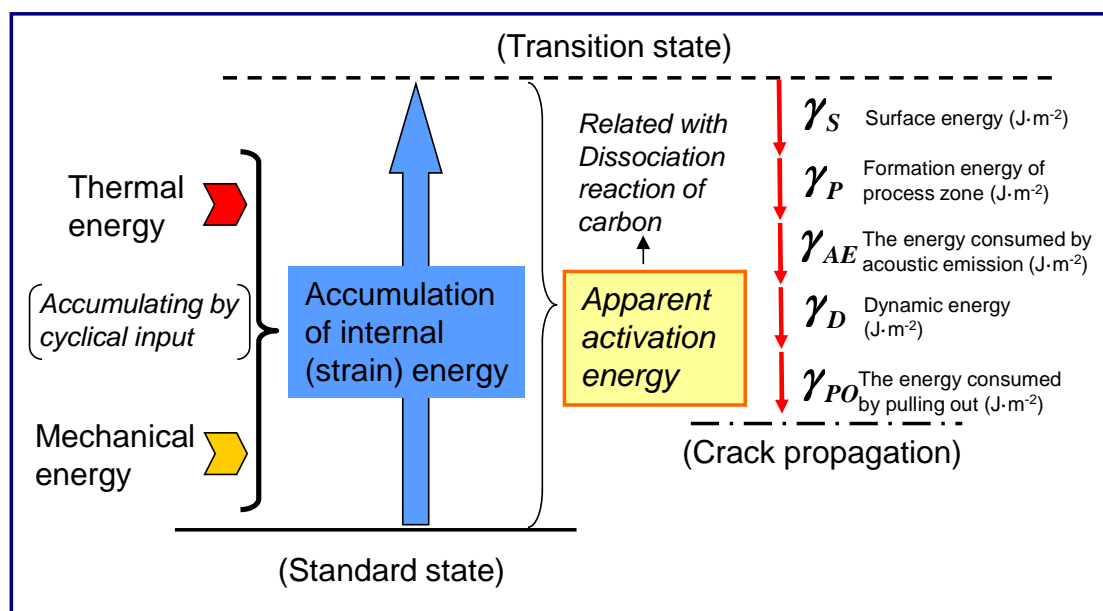


図 3-11 耐火物への熱付与時の破壊発生に関するエネルギー変化の模式図

従来、カーボン系耐火物の焼成後の結合形態はバインダー由来のカーボンボンドと言われている<sup>17)</sup>。しかしながら、このカーボンボンドの正体については未だ解明されていない部分が多い。守吉ら<sup>18)</sup>は  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  系耐火物の結合形態について、TEM 観察を中心に検討し、アルミナとガラス状炭素の界面は、部分的に分子間結合と共有結合によって形成されており、この極所的に存在する共有結合が耐火物に強度と耐熱衝撃性を付与していると推定している。今回の **MgO-C** れんが中のグラファイト/ガラス状炭素間にも同様に、分子間結合と極所的な共有結合が形成されている事が予想される。参考までに、グラファイト間の共有結合エネルギーは、 $331\text{kJ/mol}$ 、分子間力は  $1.489\text{kJ/mol}$ 、C-C の解離エネルギーは  $292\text{kJ/mol}$ 、C-H 結合エネルギー（解離エネルギー）は  $385\text{kJ/mol}$ 、等各種結合エネルギー値が報告されている<sup>19-21)</sup>。また、カーボン（CNT, Graphene のような構造を有する材質）内部の欠陥形成エネルギーは第一原理計算から見積もりにより、 $440\sim 960\text{kJ/mol}$  と報告されている<sup>22-28)</sup>。今回得られた見かけの活性化エネルギー値は  $180\sim 560\text{kJ/mol}$  であり、これらの結合エネルギーの組み合わせと何らかの関連性が推測される。（しかしながら、グラ

ファイトとガラス状炭素間の結合形態については、これまで検討されていないため、これら結合形態の関連性を証明するには今回は至らなかった。)

その一方で、ガラス材料では、CaO 系ガラスの Ca-O 間の結合エネルギーとして、164 kJ/mol、(単結合エネルギー) が、セラミックス材料では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の Si-N 間の結合エネルギーとして、474 kJ/mol がそれぞれ報告されている<sup>29-31)</sup>。上述より、グラファイトの共有結合エネルギーを 331 kJ/mol として、これらの結合エネルギーと比較すると、ガラス材料の結合エネルギーはグラファイトの結合エネルギーよりも低いことがわかる。このことから、材料に対して外部からエネルギーが付与されたとき、ガラス材料では、比較的低い結合エネルギーで結合が分断されるため、加熱時の温度による破壊のし易さの変化が小さいことが予想される。すなわち、低い加熱温度域でも比較的容易に破壊が起こると考えられる。その結果、見かけの活性化エネルギーは低く評価されると推定される。

他方では、Si-N 間の結合エネルギーはグラファイトのよりも大きな値であるが、その差は図 3-7 で示された見かけの活性化エネルギーのさほどではなかった。これは、本研究の対象材料である MgO-C れんがでは気孔率が 10%と比較的高く、有効に作用している結合の数が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のようなセラミックス材料よりも少なくなっているためと考えられる。セラミックス材料は一般的に耐火物と比べると、均一で緻密な構造であるために、有効に作用する結合の数が相対的に多く、そのために大きな熱エネルギーを付与しない限り、結合の分断、すなわち破壊は起こりにくいと予想される。その結果、熱衝撃破壊の温度依存性(見かけの活性化エネルギー)が大きくなったと推定される。なお、セラミックス等の材料は一般的に焼結(特に液相を伴う焼結)や超塑性変形等の場合に気孔構造が変化し、粒子の再配列が観察されることがあるが<sup>32-35)</sup>、本研究の対象である MgO-C れんがでは、液相焼結や超塑性変形に伴う気孔構造変化、粒子再配列は起こらないと考え、上記検討を行った。

炭素含有耐火物の強度、破壊特性に及ぼす炭素の影響、役割についてもう少し考察する。繰り返し加熱/冷却に伴う破壊、すなわち動的熱疲労時の亀裂進展抵抗は以下の式で示されることが分かっている<sup>8),11)</sup>。

$$R_f = \frac{K_d}{(n-2)C'} \left[ \frac{(1-\nu)k}{\alpha E} \right]^n \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-14)$$

この式によると、材料の熱伝導率値が高いほど、破壊抵抗値が高くなることがわかる。また、(3-5)~(3-9)式を考慮しても、材料の熱伝導率が高いほど Large crack の発生回数値は大きくなることが予想される。これは(3-9)、(3-10)式から、耐火物

材料の熱伝導率が高くなると、冷却時に材料内部へ伝達される熱量が増加し、材料表面と内部の温度差が付きにくくなり、発生する熱応力も緩和されるためと推定される。表 3-3 より本研究で適用した耐火物サンプルは炭素含有量が多くなるほど熱伝導率は高い値を示した。従って、耐火物の熱伝導率動的熱疲労破壊との関連性が確認された。なお、本研究の実験後のサンプルは 3-2 節でも記載したように、耐火物表面のみ酸化されており、内部は健全であった。従って、実験に伴う炭素の酸化ロスはほとんど無視でき、亀裂の進展挙動には影響がないと考えられる。

守吉ら<sup>18)</sup>によると、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  系耐火物に添加されたバインダーはいわゆる“糊”の役割をなし、かつバインダー由来のガラス状炭素とアルミナとの界面には部分的に共有結合とみられる強い相互作用があると述べられている。本研究でもグラファイトとバインダー由来のガラス状炭素との間にも部分的な共有結合の可能性は存在すると予想される（残念ながら、今回の検討範囲では、バインダー由来のガラス状炭素の結晶化現象、グラファイトとの間の相互作用も確認できなかった）。現在の耐火物分野の研究では、耐火物内に存在するバインダー由来のガラス状炭素の結晶化挙動、状態、パーコレーションの割合などの定量的評価については、検討がなされていない。今後、分析、評価技術の発展とともに耐火物分野の中で、カーボン材質、バインダーの役割について、研究の発展・進展に大きく期待する。

### 3-5. 第 3 章の小括

**MgO-C** れんがの熱繰り返し熱負荷破壊および亀裂進展挙動に及ぼす温度の影響を破壊力学的観点から調査、解析を行なった。得られた知見を以下に示す。

- (1) れんが中カーボン濃度が増加すると、**Large&Small crack** 発生までの繰り返し回数は増加した。
- (2) 雰囲気温度が上昇すると、**Large&Small crack** 発生までの繰り返し回数は減少した。
- (3) 亀裂進展速度に対する見かけの活性化エネルギーを実験結果から求めた。れんが中のカーボン濃度が増加すると、見かけの活性化エネルギー値は増加した。今回得られた活性化エネルギーはガラス材料のそれよりも大きく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{ZrO}_2$  などのファインセラミックス材料のそれよりも小さい値となった。
- (4) 亀裂進展速度の見かけの活性化エネルギーの解釈について、反応速度論との **Analogy** を仮定して、定性的ではあるものの検討を行なった。その結果、亀裂進展の見かけの活性化エネルギーは、グラファイト/ガラス状炭素間のカーボンボンドの解離と関連性があると推定した。

### 第3章の論文中の記号

- $a_0$ : 材料中初期亀裂長さ (m)  
 $a_c$ : 破壊発生時の材料中亀裂長さ (m)  
 $A$ : 材料定数 (m)  
 $C'$ : 材料定数 (-)  
 $E$ : 材料の弾性率(MPa)  
 $K$ : 応力拡大係数 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )  
 $K_d$ : 材料の熱拡散率( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $k$ : 材料の熱伝導率( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )  
 $h$ : 固体表面上を流れる流体の熱伝達係数( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )  
 $L$ : 材料の代表長さ (m)  
 $N_i$ : 繰り返し加熱/冷却の回数 (-)  
 $n'$ : 材料定数 (-)  
 $Q$ : 亀裂進展の見かけの活性化エネルギー( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $R$ : 気体定数 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )  
 $T$ : 温度(K)  
 $Y$ : 形状因子(-)  
 $\alpha$ : 熱膨張係数 ( $\text{K}^{-1}$ )  
 $\beta$ : Biot 数(-)  
 $\gamma_s$ : 表面エネルギー( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )  
 $\gamma_p$ : プロセスゾーン形成エネルギー( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )  
 $\gamma_{AE}$ : アコースティックエミッションに消費されるエネルギー( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )  
 $\gamma_D$ : 動的エネルギー( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )  
 $\gamma_{PO}$ : Pull out (引き抜き) 効果で消費されるエネルギー( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )  
 $\nu$ : ポアソン比 (-)  
 $\sigma$ : 発生応力 (MPa)  
 $\tau$ : 繰り返し熱負荷試験での温度変化周期 (s)

### 第3章の参考文献

- 1) Y. Hino and Y. Kiyota: ISIJ Int., **51** [11] 1809-1818 (2011).
- 2) Y. Hino, K. Yoshida, Y. Kiyota and M. Kuwayama: ISIJ Int., **53** [8] 1392-1400 (2013).

- 3) Y. Hino and S. Zhang: ISIJ Int., **54** [10] 2221-2229 (2014).
- 4) W.D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction To Ceramics (Second edition), A Wiley-Interscience Publication (Jon Wiley and Sons Inc.), New York London Sydney Toronto (1961), p.567.
- 5) W.D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction To Ceramics (Second edition), A Wiley-Interscience Publication (Jon Wiley and Sons Inc.), New York London Sydney Toronto (1961), p.787.
- 6) 駿河俊博, 波多江英一郎, 保木井利之, 浅野敬輔:耐火物 56 (2004), 10, 498.
- 7) G. R. Irwin: Handbuch der Physik, Vol. 6, Springer Verlag, Berlin, Germany, (1958), 551.
- 8) 西田俊彦, 安田榮一: セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社, 東京 (1987), p.221.
- 9) D. P. H. Hasselman and W. A. Zdaniewski: J. Am. Ceram. Soc., **61** (1978), 7-8, 375.
- 10) N. Kamiya and O. Kamigaito: J. Mat. Sci., **14** (1979), 573.
- 11) J. P. Singh, K. Nihara and D. P. H. Hasselman: J. Mat. Sci., **16** (1981), 2789.
- 12) J. C. Jaeger: Philos. Mag., **36** (1945), 418.
- 13) 横倉修一: 窯業協会誌, 93 (1985), 6, 322
- 14) J. E. Ritter Jr and C. L. Sherburne: J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971), 12, 601.
- 15) H. C. Chandan, R. C. Bradt and G. E. Rindone: J. Am. Ceram. Soc., **61** (1978), 5-6, 207.
- 16) 西田俊彦, 安田榮一: セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社, 東京 (1987), p.97.
- 17) J. Yu and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Jpn, **103** (1995), 3, 274.
- 18) Y. Moriyoshi, T. Ikemoto, F. Asanuma, K. Kataoka and H. Ogata: Refractories (Taikabutsu), **63** (2011), 10, 531.
- 19) M. Kato, N. Narita and S. Suzuki: Journal of the College of Industrial Technology, Nihon University, **A 39** (2006), 2, 61.
- 20) P. W. Atkins and J. de Paula : Physical Chemistry 8<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, UK, (2006).
- 21) S. Satoh: Polymer, **17** (1968), 192, 188.
- 22) T. Kawai and Y. Miyamoto: Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan, **61** (2006), 2-4, 686.
- 23) A. J. Lu and B. C. Pan: Phys. Rev. Lett., **92** (2004), 105504.

- 24) A. V. Krashennikov et al.: Chem. Phys. Lett., **418** (2006), 132.
- 25) L. G. Zhou and S. Shi: Appl. Phys. Lett., **418** (2003), 1222.
- 26) S. Okada: Chem. Phys. Lett., **447** (2007), 263.
- 27) P. O. Lehtinen et al.: Phys. Rev. Lett., **91** (2003), 017202.
- 28) A. V. Krashennnikov, K. Nordlund, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela and R. M. Nieminen: Carbon, **42** (2004), 1021.
- 29) 高橋克明, 尾坂明義: 窯業協会誌, **91** (1983), 8, 358.
- 30) T. Kitagawa, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue: Taiyo-Nissan Tech. Report, **24** (2005), 8.
- 31) V. Dimitrov and T. Komatsu: J. Ceram. Soc. Jpn, **107** (1999), 11, 1012.
- 32) Y. Matsuda, R. Watanabe and M. Hinata: J. Jpn. Inst. Meta. Mater., **34** (1970), 1, 65.
- 33) M. Takahashi: The Micromeritics, **53** (2010), 3.
- 34) K. Uematsu: The Micromeritics, **56** (2013), 31.
- 35) 若井史博: 源流, **3** (2001), 1, 1.

## 第4章：MgO-C れんがに存在する亀裂の進展メカニズム

### 4-1. 緒言

第2章の検討から、MgO-C れんがの疲労破壊挙動は雰囲気温度の影響を受けず、またれんが中カーボン濃度が低下すると疲労寿命が低下することがわかった。また、破壊力学的観点から疲労破壊と繰り返し熱負荷時の破壊の関連性を検討し、疲労破壊に強いれんがが繰り返し熱負荷時の破壊に対する耐用性に優れる理由のひとつとなっていることを明らかにした。しかしながら疲労破壊のメカニズム、特にカーボン濃度変化時の疲労破壊挙動の差を明確化するまでには至っていない。

これらの差を明確にするためには、破壊発生を意味する物理量、および繰り返し応力印加時に材料内で発生した亀裂の進展状況がどのようになっているかを評価、比較する必要がある。そのためには、破壊靱性値や、亀裂進展速度と応力拡大係数の関係、すなわちK-V線図等の破壊力学的データの評価が必要と考えた。しかしながら、これら破壊力学的データはセラミックス材料については数多く報告されているものの、耐火物に対しては決して多くない<sup>1-11)</sup>。

本研究では、製鉄用耐火物の繰り返し応力印加時の破壊挙動、亀裂進展挙動を解明するため、今回MgO-C れんがを対象として、破壊靱性値、および亀裂進展速度－応力拡大係数の関係 (K-V diagram) についてCompliance法を用いて導出、決定した。その一方で、同じサンプルれんがを用いて、繰り返しの圧縮応力印加による疲労試験を行い、S-N 曲線を求め、そのS-N 曲線から、材料定数を求め、K-V線図から求められる材料定数と比較した。更にそれらの結果から、MgO-C れんがの亀裂進展挙動に基づく、耐火物の疲労破壊挙動のメカニズムについて、検討、考察を行った。

### 4-2. 実験方法

#### 4-2-1. 疲労試験

れんがの疲労圧縮破壊挙動の評価は第2章にて示した方法と同様の手法で行った。実験条件を表4-1に示す。試験サンプルには第3章で用いた3種類のMgO-C れんがをサンプルとして適用した。第2章、第3章と同様に1623 Kで3時間加熱するという熱処理を試験前に行った。

実験は30 mmの立方体サンプルに圧縮荷重を繰り返し印加した。このとき、載荷荷重の上限値はれんがの圧縮破壊強度を100 %としたとき、70 %～100 %に相当する値、下限値は圧縮破壊強度の10 %とした。雰囲気温度はすべて常温で行った。また、一部の実験ではサンプルの側面に歪みゲージを荷重印加方向に対して、水平な

方向に設置し、繰り返し荷重負荷中の歪み量の推移を測定した。更に、破壊に至る前で繰り返し荷重負荷を中断し、その時点でのサンプル内部の亀裂発生状況をX-Ray CT scanを用いて観察を行った。サンプル全体をスキャンし（照射X線管電圧：90 kV，X線管電流：110  $\mu$ A），その後，0.09 mm間隔で像を高さ方向に300 枚以上の2次元画像にスライスし、各画像を1枚ずつ観察してサンプル内部の亀裂位置を同定した。

表 4-1 実験条件（疲労破壊試験）

(Materials condition)	
Sample	MgO-20% C (Compressive strength: 24.5MPa)
	MgO-15% C (Compressive strength: 16.6MPa)
	MgO-10% C (Compressive strength: 15.1MPa)
	Heat treatment in a reducing atmosphere at 1623 K for 3 hours
(Loading condition)	
Shape of sample	30mm cubic (30mm×30mm×30mm)
Loading direction	compressive direction
Loading frequency	0.05Hz (20sec/cycle)
Atmosphere temperature	298K (room temperature)

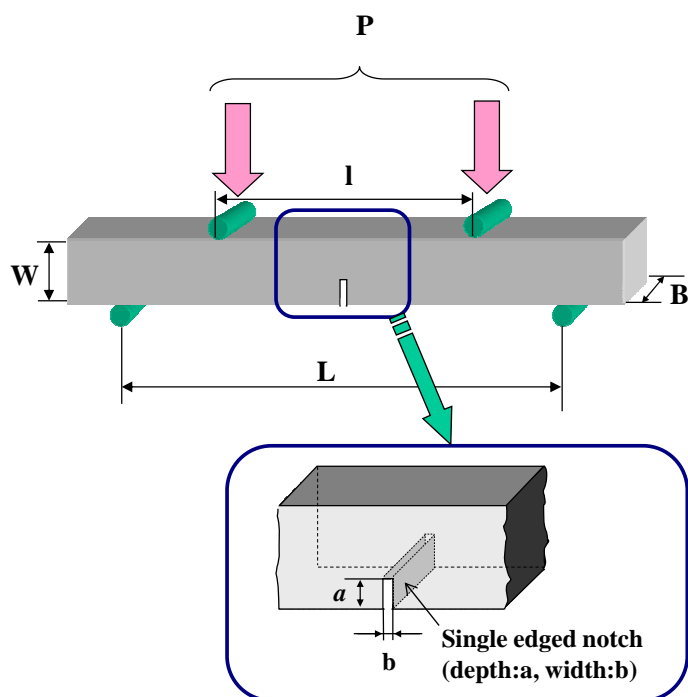


図 4-1 実験方法の概略図

#### 4-2-2. 曲げ試験（破壊力学データの採取）

破壊靱性値，K-V 線図決定のための実験方法の概略図を図 4-1 に示す。破壊靱性



値，K-V 線図決定ともに Single-Edged Notched Beam (SENB) 試験片による曲げ試験を行った（常温 4 点曲げ）。実験条件の一覧を表 4-2 に示す。試験サンプルには疲労試験と同一材質の MgO-10%C，-15%C，20%C の 3 種類の MgO-C れんがを用いた。曲げ試験のサンプルも，実炉内部の状況を模擬し，かつ加熱中の MgO-C れんが中のカーボンの酸化を抑止する目的で，コークスを充填した SiC 製さやの中にサンプルれんがを装入し，それを電気炉内に設置して 1623 K で 3 時間加熱する処理を行った。サンプルの形状は 16 mm（高さ）× 14 mm（幅）× 200 mm（長さ）とした。スパンは外スパンで 160 mm，内スパンで 80 mm とした。各サンプルには単純に試験片の幅方向に一定の深さで一定幅のスリット状のノッチ（Single- Edged Notch）を形成した<sup>12),13)</sup>。このとき，ノッチの深さ  $a$  を，サンプル片幅  $W$  との比  $a/W$  を 0.1 以上，0.35 以下となるようにその深さを変化させた。載荷速度は 0.05 mm/min 一定とした。実験は主に常温（298 K）で行った。一方で，MgO- 20%C については，サンプル片を電気炉内に設置して，炉内を窒素雰囲気中で高温（1473 K）に加熱し，高温不活性雰囲気中での曲げ試験も実施した。なお，高温での曲げ試験では装置の都合上，3 点曲げ試験で評価した。高温曲げ試験の実験条件も表 4-2 に示す。サンプルの形状は常温での試験と同様に 16 mm（高さ）× 14 mm（幅）× 200 mm（長さ）とした。スパンは 160 mm とした。ノッチの深さ  $a$  は常温での試験と同様に，サンプル片幅  $W$  との比  $a/W$  を 0.1 以上，0.35 以下となるようにその深さを変化させた。載荷速度は 0.05 mm/min 一定とした。

表 4-2 実験条件（K-V 線図）

Terms	Conditions for the test at room temperature	Conditions for the test at high temperature
Testing samples	MgO-10%C MgO-15%C MgO-20%C	Heat treatment in a reducing atmosphere at 1623 K for 3 hours
Testing type	4-point bending test	3-point bending test
Outer span	160mm	
Inner span	80mm	-
Height of sample	16mm	
Width of sample	14mm	
Notch depth:a	2-5mm	
Notch width:b	1mm	
Loading speed	0.05mm/min.	
Ambient temperature	298K	1473K

### 4-3. 実験結果

#### 4-3-1. 疲労試験

疲労破壊挙動の評価結果として、MgO-20%C, 15%C, 10%Cれんがの載荷上限荷重値と破壊までの繰返し回数の関係、すなわちS-N 曲線を図4-2 に示す。

載荷上限荷重値に対する破壊までの繰返し回数に対する割合、すなわちS-N 曲線の傾きはれんが中のカーボン濃度が低下するほど大きくなる。つまり、言い換えると、カーボン濃度が低いれんがでは低い荷重でも破壊までの繰返し回数は少なくなった。

図4-3,4-4 にそれぞれMgO-20%C, MgO-10%Cれんがの疲労圧縮荷重印加時の載荷方向に鉛直な方向（水平方向）のひずみ量の推移を示す。いずれの図でも、ポアソン効果により、試料の水平方向には引っ張り歪みが生じた。以前の報告と同様、疲労試験中のひずみ挙動は大きく3つの領域に区分される。すなわち、材料の初期変形による歪み発生と徐々に歪み量が増大する載荷初期、歪み量が停滞する載荷中期、および再び歪み量が増大し、破壊に至る載荷末期に分けられる。MgO-20%C, MgO-10%Cれんがの歪み量を比較すると、載荷中期でMgO-20%Cれんがでは歪み量はほぼ一定値であったのに対し、MgO-10%Cれんがの方が載荷回数の増加とともに、歪み量が微増した。

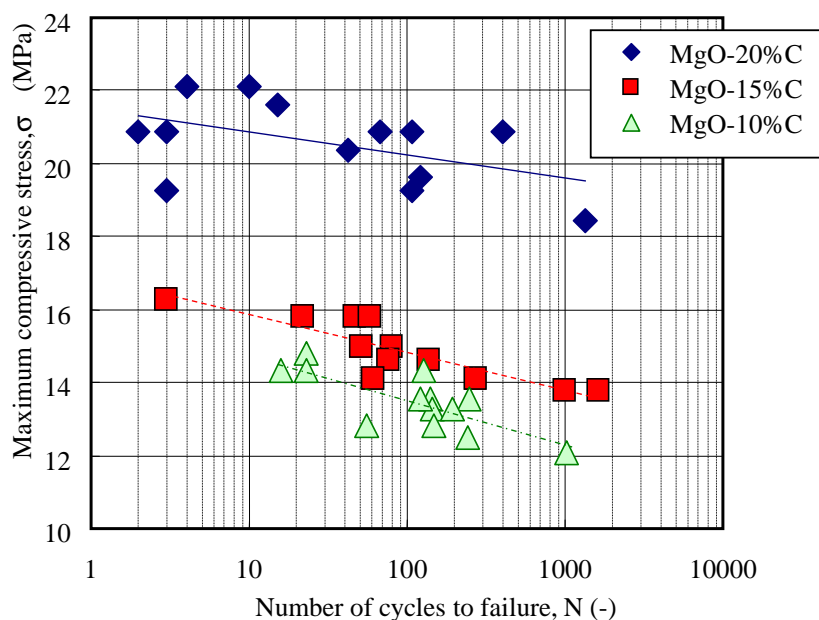


図 4-2 MgO-C れんがの S-N 曲線

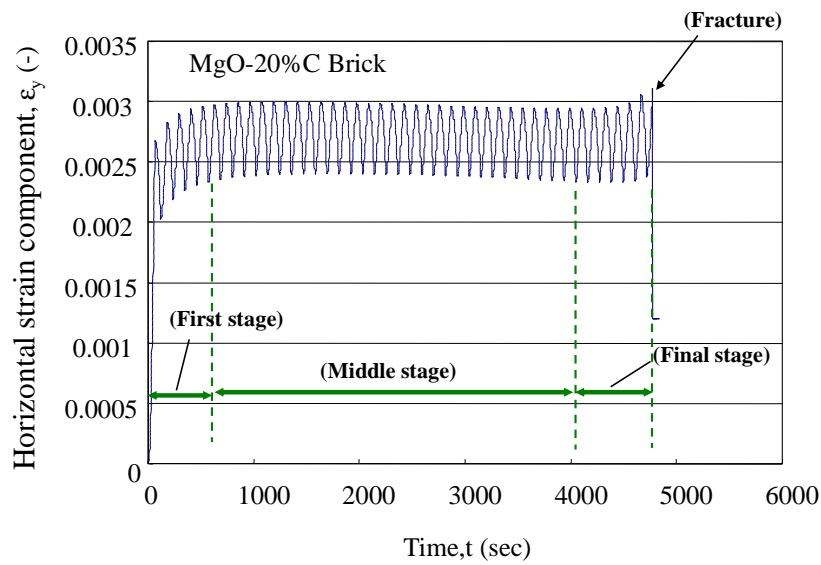


図 4-3 MgO-20%C れんがの疲労圧縮荷重印加時の載荷方向に鉛直な方向(水平方向)のひずみ量の推移

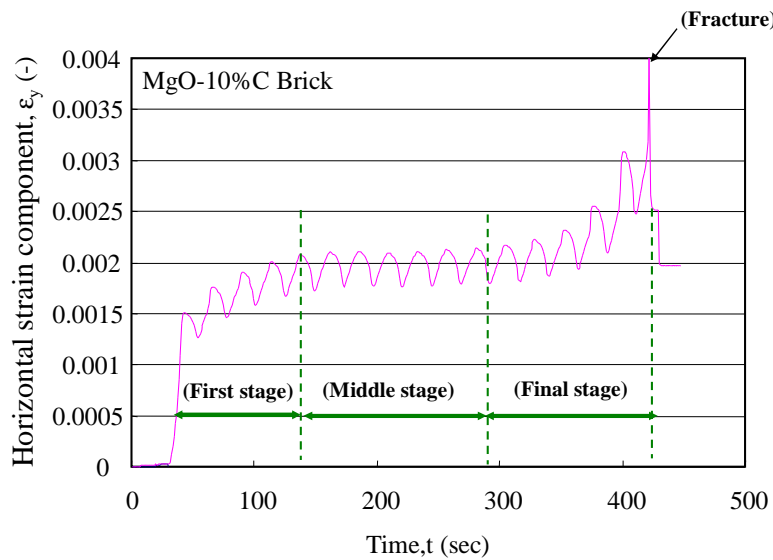


図 4-4 MgO-10%C れんがの疲労圧縮荷重印加時の載荷方向に鉛直な方向(水平方向)のひずみ量の推移

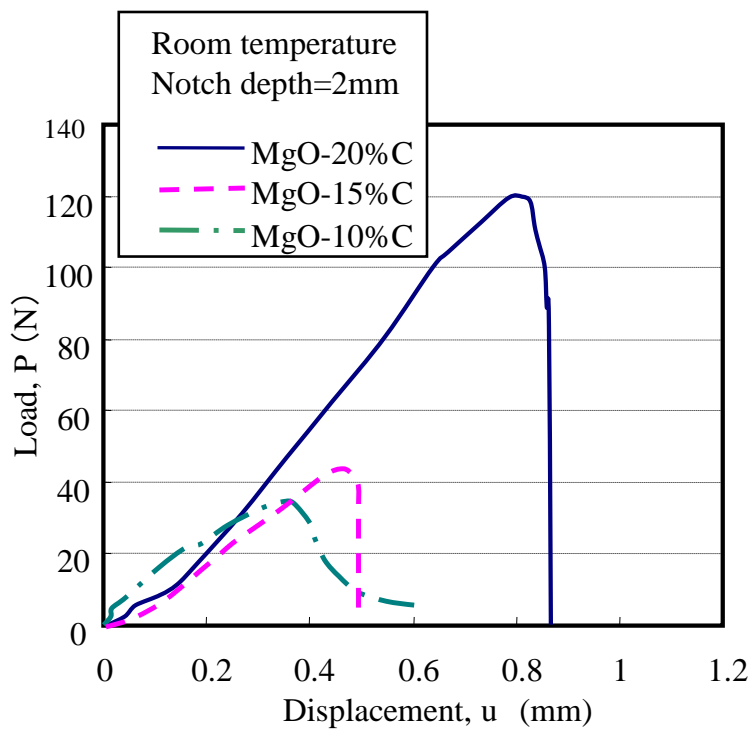


図 4-5 れんが中カーボン濃度変化時の荷重-変位曲線

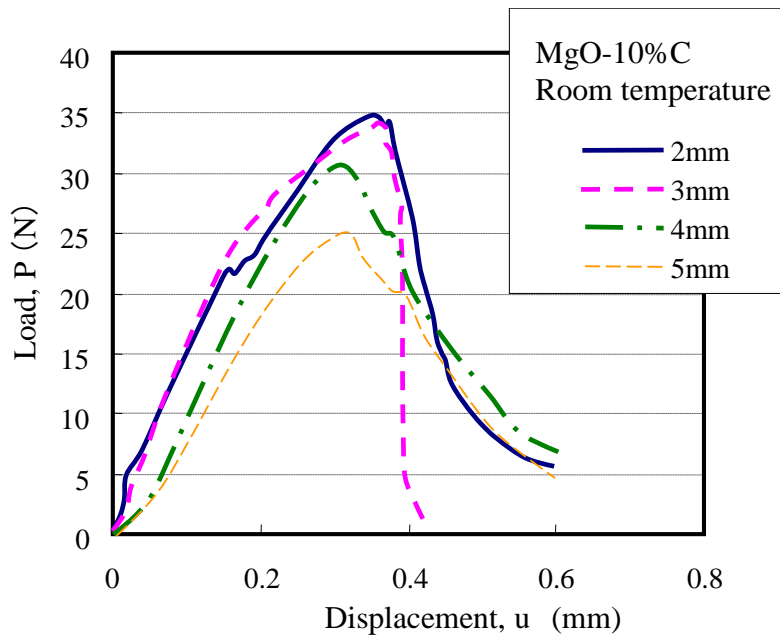


図 4-6 ノッチ深さ変化時の荷重-変位曲

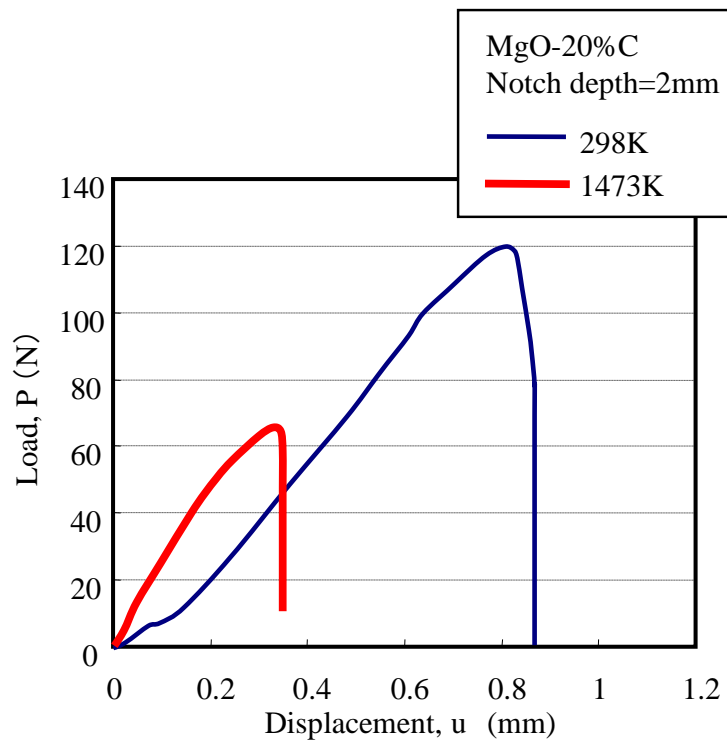


図 4-7 常温, 高温での荷重-変位曲線

#### 4-3-2. 曲げ試験

実験結果の一例として, れんが中カーボン濃度変化時, Notch 深さ変化時, 常温, 高温での荷重-変位曲線をそれぞれ図4-5,4-6, および4-7に示す。

MgO-Cれんがの荷重-変位曲線は, 図4-5より, カーボン濃度が低下すると, 変位に対する荷重値の増加量の割合(直線領域の傾き)が低下し, 最高荷重点値も低下した。また図4-6より, 試料のノッチ深さが大きくなると, 変位に対する荷重値の増加量の割合(直線領域の傾き)が低下した。さらに図4-7より, 同一材質のれんがでは1473 Kでは常温(298 K)に比べてピーク荷重値が低下した。

これらの図に示された結果を元に破壊力学的データの評価を行った。

#### 4-4. 考察, 検討

##### 4-4-1. 疲労破壊挙動の解析

破壊後の試料を観察したところ, 亀裂はほぼ荷重印加面に対して縦方向(高さ方向)に走っており, 以前の報告の結果と同じ破壊形態であった。この結果から, 材料の破壊モードはモード I とみなされ, 繰り返し荷重を加えることによって, 材料内に存在する亀裂は安定的に徐々に進展すると考えられる<sup>14)</sup>。このとき, 亀裂進展挙動に(4-1)式で示されるParis 則が適用できる<sup>15)</sup>。(4-1)式を展開することにより,

作用応力差と破壊までの載荷回数との間には(4-2)式の関係が得られる。

$$\frac{da}{dt} = C \left( \frac{K_I}{K_{IC}} \right)^{n'} \quad (4-1)$$

$$\log \Delta \sigma = -\frac{1}{n'} \log N + \frac{1}{n'} \log \left[ \frac{2K_{IC}^{n'}}{C \cdot \pi^{\frac{n'}{2}} \cdot (n'-2)} \left( a_0^{\frac{n'-2}{2}} - a_c^{\frac{n'-2}{2}} \right) \right] \quad (4-2)$$

表 4-3 材料定数  $n'$  の一覧

	Temperature	Material constant $n'$ obtained from fatigue failure test	Material constant $n'$ obtained in Chapter 2.
MgO-10% C	298K	22.1	29.8
MgO-15% C	298K	27.5	35.3
MgO-20% C	298K	42.2	52.4

ここで、 $n'$ は材質や載荷条件などの実験条件に依存する材料定数である。この $n'$ 値は4-1式に則って考えると、応力拡大係数の亀裂進展速度に対する敏感性を示す。また、動的疲労破壊に対する抵抗性も表し、 $n'$ 値が大きいほど、動的疲労破壊に優れる材料であることが先の研究で知られている<sup>16)</sup>。図4-2 中の各プロットに対して、4-1式の関係が成り立つと仮定して、疲労試験による材料定数 $n'$ を決定した。得られた $n'$ の値をそれぞれ表4-3に示す。今回評価した $n'$ の値はれんが中のカーボン濃度が高くなるほど増加した。さらに、表4-3には第2章にて評価したMgO-C れんがの疲労試験から求めた材料定数値も示す。本研究結果から得られた材料定数値は、以前の結果と比較すると、若干低い値であった。これは評価した耐火物材料条件の差（MgOの粒度構成、添加物の有無など）と考えられる。なお、 $n'$ 値とれんが中カーボン濃度の関係の傾向は第2章にて評価した結果と同様であることを確認した。

#### 4-4-2. れんがの破壊靱性値

耐火物の破壊靱性値は図4-5～4-7に示した様な、それぞれの条件で測定した曲げ試験の荷重－変位曲線からの最大荷重値より、JIS R1668（ファインセラミックス多孔体の破壊靱性試験方法<sup>17)</sup>）に基づいて、(4-3)，(4-4)式を用いて求めた。

$$K_{IC} = \frac{3P \max(L-l)}{2BW^2} \sqrt{\pi a} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (4-3)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \sqrt{\frac{2W}{\pi} \cdot \tan\left(\frac{\pi}{2W}\right)} \cdot \frac{0.923 + 0.199 \left(1 - \sin\left(\frac{\pi}{2W}\right)\right)^4}{\cos\left(\frac{\pi}{2W}\right)} \quad (4-4)$$

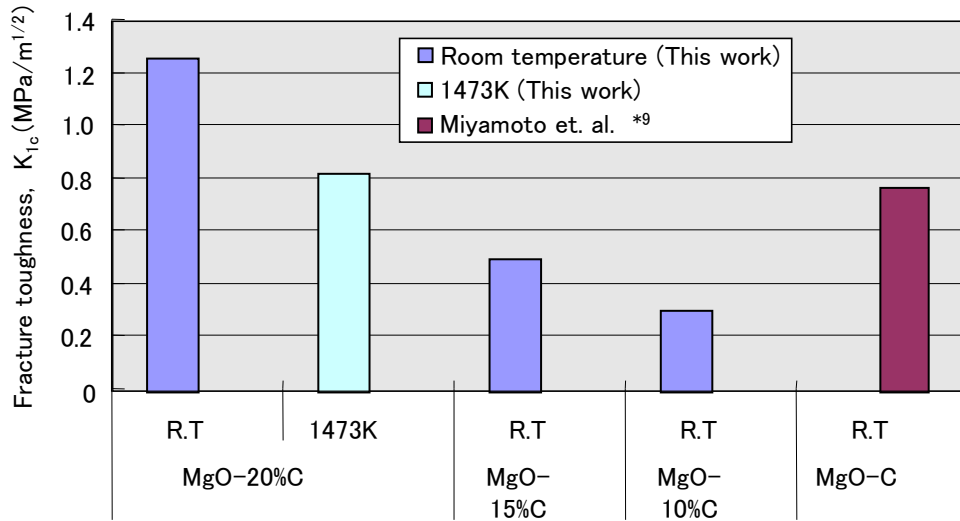


図 4-8 破壊靱性値の比

MgO-Cれんがの破壊靱性値の値を図4-8 に示す。今回評価したMgO-Cの破壊靱性値の値は常温での結果同士を比較すると、れんが中カーボン濃度が低下すると、低下した。また、MgO-20%Cで常温と高温（1473 K）の値を比較すると、高温では破壊靱性値は低下した。

図4-8 にはMiyamotoら<sup>18)</sup>により報告されたMgO-Cれんがの破壊靱性値の値も示している。MiyamotoらによるMgO-C れんがの破壊靱性値はカーボン濃度が記載されていないため、厳密な比較はできないものの、今回評価したMgO-Cれんがの破壊靱性値はMiyamotoらの値に対して大きくかけ離れておらず、ほぼ同等レベルの値であり、本研究より導出した破壊靱性値はほぼ妥当な値とみなせる。

#### 4-4-3. 亀裂進展挙動の評価

今回の実験はSENBの曲げ試験であり、試料下面である予備亀裂部位には引っ張り応力が働く。このとき、亀裂はその幅が広がるように進展していく状況が観察された。よって、今回実験での材料の破壊モードはモード I と考えることができる<sup>19-21)</sup>。

K-V線図の評価はCompliance法を適用して評価を行った<sup>20)</sup>。図4-9にCompliance法の概念図を示す。コンプライアンス（以下、Complianceと表記）とは物質に力を加

えたときの変形のしやすさを示す物理量を表す。荷重－変位曲線は一般的に載荷初期からしばらくは荷重と変位の関係はほぼ直線とみなすことが出来、その後曲線の挙動をとる。**Compliance**値 $\lambda$ は荷重－変位曲線のピーク荷重以前での直線領域の傾きの逆数という形式で荷重変化量： $\Delta P$ 、変位量： $\Delta u$  を用いて、(4-5)式のように定義する。その後、 $\lambda$ 値と予備亀裂値を試料高さで除して無次元化した、相対亀裂長さ $a/W$ とを用いて、(4-6)式で示されるような多項式近似で関数化し、その多項式を(4-7)式のように微分することによって**Compliance**変化を計算した。求めた**Compliance**変化、および(4-8)式で計算されるれんがの静的弾性率値を用いて、応力拡大係数値を(4-9)式から最終的に求めた。

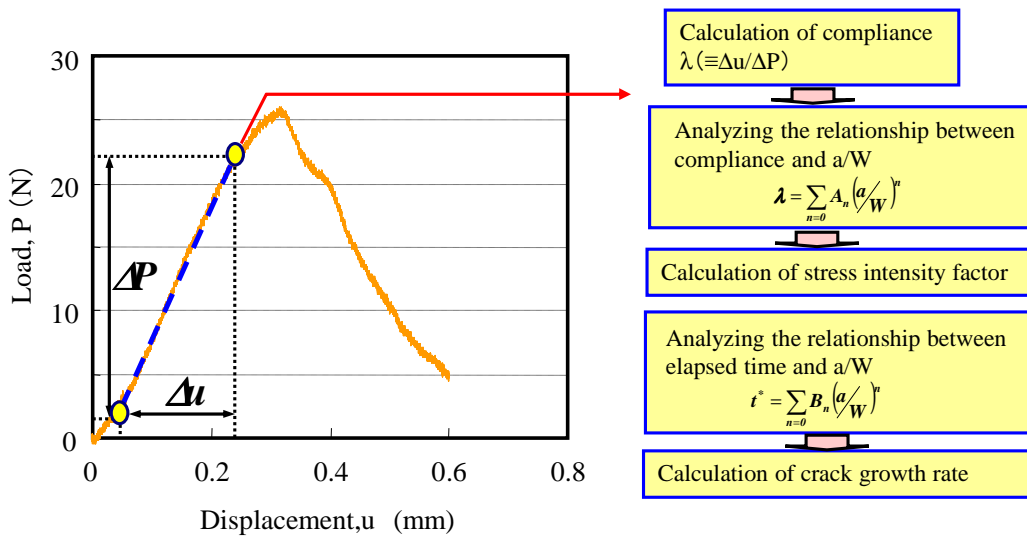


図 4-9 Compliance 法 の 概 念 図

$$\lambda = \frac{\Delta u}{\Delta P} \quad (4-5)$$

$$\lambda = \sum_{n=0} A_n \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^n \quad (4-6)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial \left(\frac{a}{W}\right)} \lambda \left(\frac{a}{W}\right) \cdot \frac{\partial \left(\frac{a}{W}\right)}{\partial a} \bigg|_{\frac{a}{W}} = \frac{1}{W} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{a}{W}\right)} \lambda \left(\frac{a}{W}\right) \bigg|_{\frac{a}{W}} = \sum_{n=0} n \cdot A_n \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^{n-1} \bigg|_{\frac{a}{W}} \quad (4-7)$$

$$E = \frac{(L-l)^2 (2l+L)}{4BW^3 \cdot \Delta u} \cdot \Delta P \quad (4-8)$$

$$K_1 = \sqrt{\frac{E}{2B} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial a} \cdot P} \quad (4-9)$$



実験結果を整理した一例として，MgO-10%C（常温）の相対亀裂長さ $a/W$ 値と Compliance値との関係を図4-10に示す。

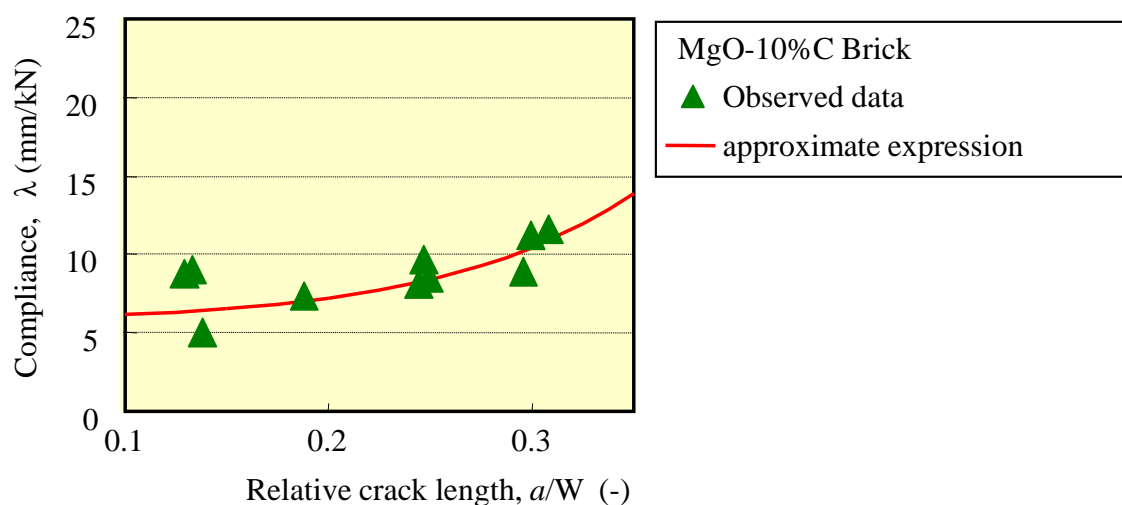


図 4-10 亀裂長さ  $a/W$  値と Compliance 値との関係

一般的にセラミックスの破壊力学の分野では物理量（Complianceや，応力拡大係数の補正係数など）と相対亀裂長さ $a/W$ との関係は多項式で近似している場合がある<sup>22-24)</sup>。今回の実験結果について両者の関係も同様に(4-10)式に示されるような多項式（4次式）による関数化を回帰により行った。得られた各種MgO-Cれんがの Compliance と $a/W$ の関係式の係数値をTable 4に示す。

$$\lambda\left(\frac{a}{W}\right) = A_0 + A_1\left(\frac{a}{W}\right) + A_2\left(\frac{a}{W}\right)^2 + A_3\left(\frac{a}{W}\right)^3 + A_4\left(\frac{a}{W}\right)^4 \quad (4-10)$$

この各 $a/W$ 値に対応するCompliance変化を先述の(4-6)式（各 $a/W$ 値における微分系数値に相当する）から求め，更にその結果を用いて(4-8)，(4-9)式から，モード I の応力拡大係数値を決定した。

一方，今回評価したSENB試験片のノッチは予め導入したクラックとみなすことができる。このとき，クラックが予め導入した長さ以上になるとき，即ちノッチからクラックが進展し始めるときに，荷重－変位曲線の関係が直線関係から外れる状況が観察された。そこで，ノッチを予め導入されたクラックとみなし，それを超える新たなクラックが生じるまでの経過時間を評価し，上記のクラック長さに相当する亀裂進展速度を算出した。試験開始から直線領域の上限点までの経過時間，すなわちCompliance評価区間の経過時間 $t^*$ は変位量と載荷速度から算出される。今回の実験ではクロスヘッドの降下速度は一定値であるので，経過時間 $t^*$ は単純な一次式（(4-11)式）にて表される。

$$t^* = \frac{\Delta u}{r} \quad (4-11)$$

ここで、(4-9)式のようにComplianceが $a/W$ の関数で表わされるとき、(4-5)式、(4-10)式とから、Compliance評価領域での経過時間 $t^*$ も同様に $a/W$ の関数（多項式）と考えられる。

先ほどのComplianceを評価した $a/W$ 値に対して、同様に $t^*$ と $a/W$ の関係を整理した結果を図4-11に示す。図中の曲線は最小二乗法による回帰分析を行った関数値（(4-12)式）を示す。

$$t^* \left( \frac{a}{W} \right) = \sum_{n=0} B_n \cdot \left( \frac{a}{W} \right)^n \quad (4-12)$$

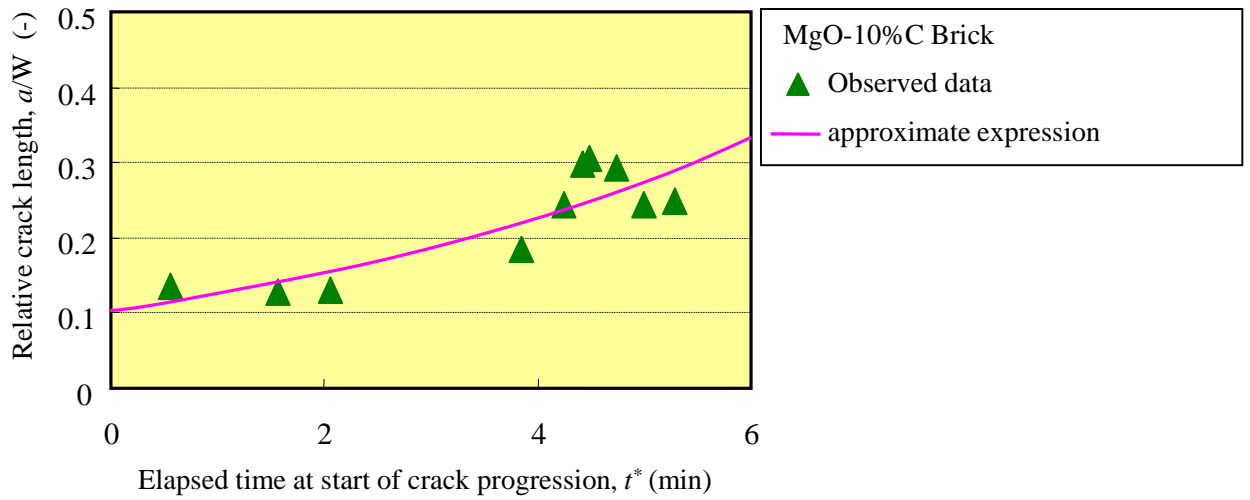


図 4-11 Compliance 評価領域での経過時間  $t^*$  と  $a/W$  の関係

各種経過時間 $t^*$ に対応する $a/W$ の値を(4-12)式から求め、(4-13)式からその微分係数を求める。亀裂進展速度は各 $t^*$  値に対応する関数値の(4-12)式から求められる微分係数の逆数値(4-14)式から求められる。

$$\left( \frac{dt}{da} \right) \Big|_{t=t^*} = \frac{dt}{d(a/W)} \cdot \frac{d(a/W)}{da} \Big|_{a/W} = \frac{1}{W} \frac{dt}{d(a/W)} \Big|_{a/W} = \frac{1}{W} \left\{ \sum_{n=0} n \cdot B_n \cdot \left( \frac{a}{W} \right)^{n-1} \right\} \Big|_{a/W} \quad (4-13)$$

$$\frac{da}{dt} = \left( \frac{dt}{da} \right)^{-1} \Big|_{t=t^*} = \frac{1}{\frac{1}{W} \left\{ \sum_{n=0} n \cdot B_n \cdot \left( \frac{a}{W} \right)^{n-1} \right\} \Big|_{a/W}} \quad (4-14)$$

以上までの検討に基づいて、決定したモード I の応力拡大係数（今回、同時に求めた破壊靱性値で規格化した値を使用。以下、応力拡大係数比と称する。）と亀裂進展速度の関係、K-V線図を評価した。求めた応力拡大係数、先述の破壊靱性値の

一覧を表4-5,4-6に示す。

表 4-5 本研究で評価した応力拡大係数，破壊靱性値一覧（常温）

Brick	Ambient temperature	Fracture toughness, $K_{IC}$ (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ )	Stress intensity factor for Mode I, $K_I$ (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ )	Crack growth rate (m/s)
MgO-10% C	R. T. (298K)	0.36	0.10	$9.39 \times 10^{-6}$
		0.41	0.10	$9.74 \times 10^{-6}$
		0.32	0.09	$1.28 \times 10^{-5}$
		0.26	0.07	$1.30 \times 10^{-5}$
		0.24	0.07	$1.32 \times 10^{-5}$
		0.35	0.11	$9.70 \times 10^{-4}$
		0.26	0.18	$3.83 \times 10^{-3}$
		0.28	0.19	$7.20 \times 10^{-3}$
		0.26	0.19	$7.21 \times 10^{-3}$
		0.32	0.24	$1.09 \times 10^{-2}$
		0.36	0.31	$1.44 \times 10^{-2}$
		0.26	0.14	$2.43 \times 10^{-2}$
MgO-15% C	R. T. (298K)	0.54	0.24	$1.22 \times 10^{-5}$
		0.48	0.22	$1.31 \times 10^{-5}$
		0.57	0.23	$1.95 \times 10^{-5}$
		0.38	0.37	$2.33 \times 10^{-2}$
		0.53	0.44	$1.21 \times 10^{-2}$
		0.54	0.29	$1.71 \times 10^{-2}$
		0.48	0.31	$1.07 \times 10^{-2}$
		0.54	0.41	$8.39 \times 10^{-3}$
		0.63	0.51	$1.47 \times 10^{-2}$
		0.56	0.52	$7.58 \times 10^{-3}$
		0.64	0.50	$5.08 \times 10^{-3}$
MgO-20% C	R. T. (298K)	1.22	0.64	$1.74 \times 10^{-7}$
		1.18	0.62	$1.74 \times 10^{-7}$
		1.29	0.68	$2.08 \times 10^{-7}$
		1.33	0.71	$2.22 \times 10^{-7}$
		1.32	0.70	$2.30 \times 10^{-7}$
		1.37	0.73	$2.23 \times 10^{-7}$
		1.25	0.66	$2.73 \times 10^{-7}$
		1.22	0.65	$2.77 \times 10^{-7}$
		1.36	0.71	$2.07 \times 10^{-7}$
		1.35	0.73	$1.99 \times 10^{-7}$
		1.03	0.55	$2.78 \times 10^{-7}$
		1.25	0.97	$8.65 \times 10^{-3}$
		1.18	1.05	$9.53 \times 10^{-3}$
		1.36	1.25	$8.76 \times 10^{-3}$
		1.29	0.99	$3.69 \times 10^{-3}$
		1.33	1.08	$8.41 \times 10^{-3}$
		1.32	0.90	$5.75 \times 10^{-3}$
		1.03	0.69	$5.69 \times 10^{-3}$
		1.25	1.05	$1.17 \times 10^{-2}$

表 4-6 本研究で評価した応力拡大係数，破壊靱性値一覧（高温）

Brick	Ambient temperature	Fracture toughness, $K_{IC}$ ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	Stress intensity factor for Mode I, $K_I$ ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	Crack growth rate (m/s)
MgO-20% C	1473K	0.88	0.43	$1.23 \times 10^{-5}$
		0.73	0.35	$1.60 \times 10^{-5}$
		0.59	0.28	$1.97 \times 10^{-5}$
		0.46	0.23	$1.99 \times 10^{-5}$
		1.33	0.66	$2.00 \times 10^{-5}$
		0.40	0.21	$2.51 \times 10^{-5}$
		0.90	0.48	$1.02 \times 10^{-2}$
		0.59	0.34	$1.82 \times 10^{-2}$
		0.90	0.72	$8.02 \times 10^{-2}$
		0.46	0.38	$8.13 \times 10^{-2}$
		0.32	0.29	$4.20 \times 10^{-2}$
		0.92	0.87	$6.21 \times 10^{-2}$
		1.33	1.33	$2.30 \times 10^{-2}$

また，図4-12 に常温でのMgO-10% C， -15% C， 20% CれんがのK-V線図を示す。一方， MgO-20% Cれんがの常温， 高温（1473 K）のK-V線図の比較を図4-13 に示す。

一般的に無機材料などの亀裂進展挙動， K-V線図は3つの領域に区分される。第Ⅰ領域では，クラック先端での化学反応（水和物など微細組織による腐食など）を伴ったProcess zone形成， 領域Ⅱでは， 水和物など侵食種のクラック先端への拡散）， 領域Ⅲでは機械的作用と化学的作用の複合要因で構成される。亀裂進展速度は領域Ⅰでは応力拡大係数の増加とともに， 増加する。その後， 領域Ⅱでは亀裂進展速度はほぼ一定値となり， 更に領域Ⅲに達したときに再び増加することが知られている。（なお， 今回は領域Ⅱ まで測定された。）

このうち，疲労破壊に影響を及ぼす領域は領域Ⅰと言われている。そのときの亀裂進展速度と応力拡大係数との関係は4-1式のParis則で示される。なお， Paris則によると， 図4-12， 4-13の傾きは材料定数（材質， 荷重印加条件などの実験条件， 雰囲気， 温度などに依存する定数）に相当する<sup>20), 21)</sup>。なお， 本研究の中でSENB試験片を用いた曲げ試験から亀裂進展速度を求める方法は仮定を含んでいる。そこで， 本研究でのK-V線図導出のための解析の妥当性を確認するため， 図4-12中のプロットで領域Ⅰにあたる部分の傾きから材料定数を回帰によって求め， その値が疲労試験から求めた材料定数に対しての分散性（一致可否）を比較検討した。

図4-12 より， れんがの亀裂進展速度に及ぼすカーボン濃度の違いを比較すると， 同一の応力拡大係数比では， カーボン濃度が低下するほど， 領域Ⅰの亀裂進展速度が大きくなった。また， カーボン濃度が低下するほど， 領域Ⅰの横傾拡大係数比に

対する亀裂進展速度の比率（傾きに相当）は低下した。一方、領域Ⅱではれんがのカーボン濃度によらず、亀裂進展速度はほぼ一定値をとった。

他方、図4-13 より、亀裂進展速度に及ぼす雰囲気温度の差を比較すると、同一の応力拡大係数比では、高温（1473 K）の方が、領域Ⅰの亀裂進展速度が大きくなった。しかし、領域Ⅰの応力拡大係数比に対する亀裂進展速度の比率（傾きに相当）は常温と高温ではほぼ同じであった。

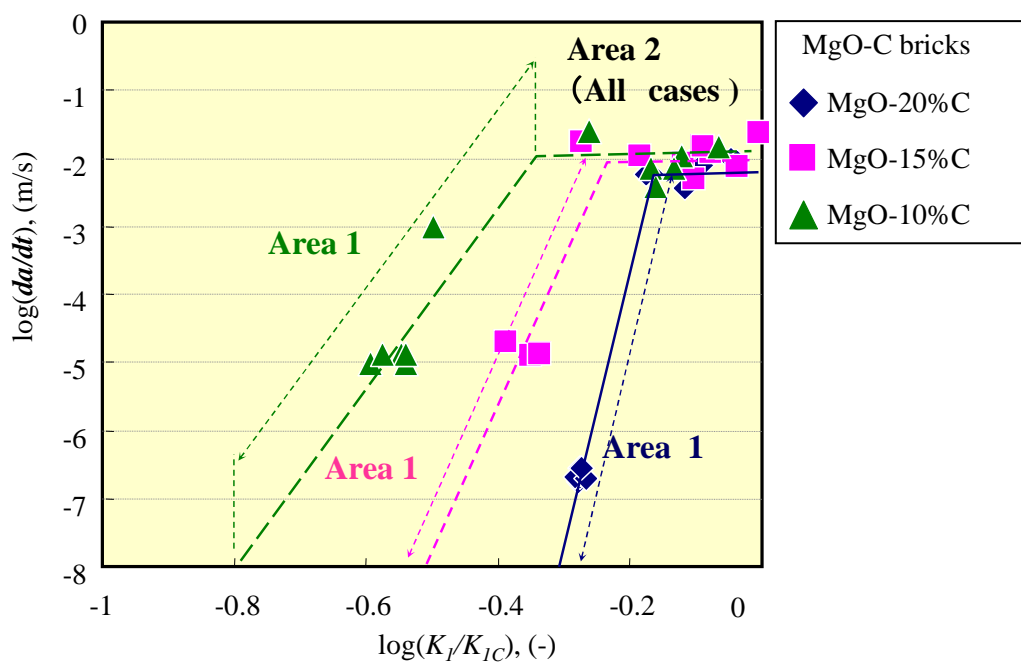


図 4-12 常温での MgO-10%C, -15%C, 20%C れんがの K-V 線図

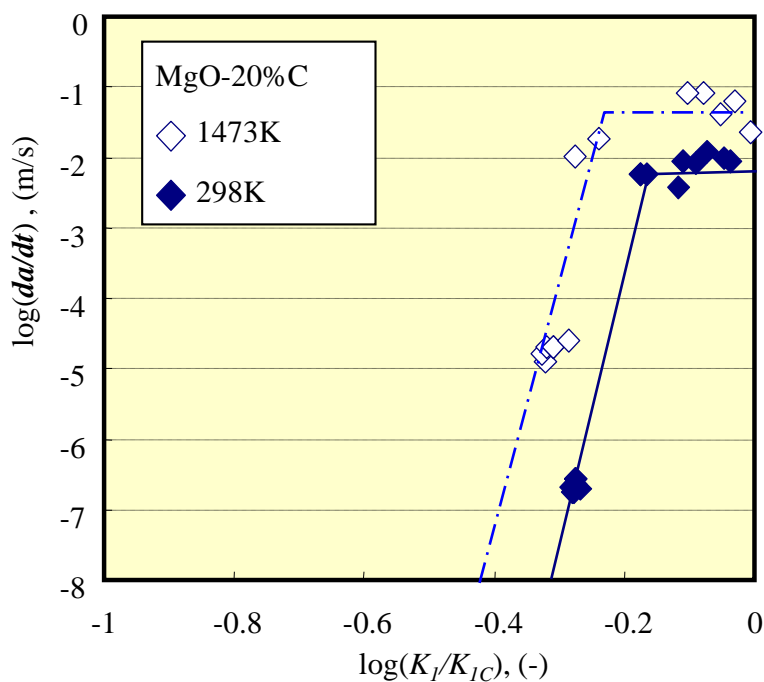


図 4-13 常温，高温での MgO-20%C れんがの K-V 線図

今回の亀裂進展速度評価から、各種カーボン濃度の異なるMgO-Cれんが、高温での $n$ 値を求めた結果を表4-7に示す。このTable 7に示される曲げ試験による亀裂進展速度の評価から得られたMgO-Cれんがの材料定数 $n$ と、表4-2に示される疲労圧縮試験から得られた材料定数 $n'$ を比較すると、両者はほぼ一致した。このことから、本解析でSENB 試験を適用しての $n$ 値の導出についての仮定に関してはその妥当性が認められた。更に疲労試験より得られた材料定数 $n$ は材料に本来備わっている固有の物性値であり、(4-1)式中での材料の亀裂進展速度の敏感性に対応していることを再確認できた。

表 4-7 各種 MgO-C れんがの  $n$  値の比較

	Temperature	Numerical index $n$ obtained from K-V diagram	Numerical index $n$ obtained from fatigue failure test
MgO-10%C	298K	18.4	22.1
MgO-15%C	298K	27.6	27.5
MgO-20%C	298K	43.4	42.2
	1473K	39.2	

#### 4-4-4. 耐火物の繰り返し応力負荷時における挙動

Fig.14, 15にそれぞれMgO-20%C, MgO-10%Cれんがの疲労試験载荷中期、载荷末期の試料内部の亀裂発生状況をX-Ray CT scanで撮影した結果を示す。

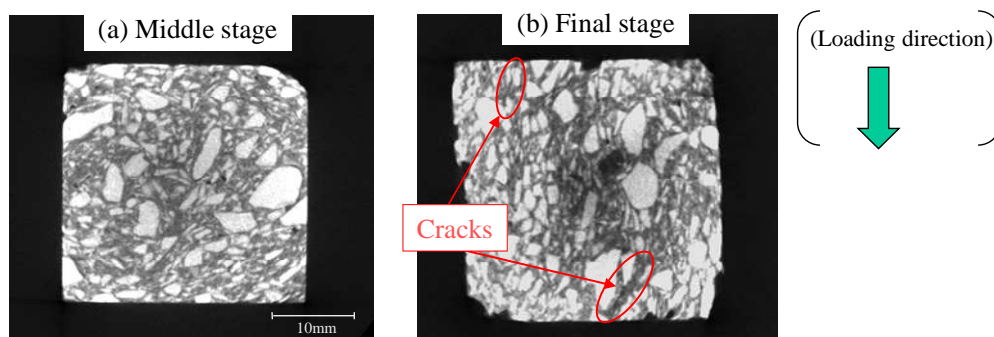


図 4-14 MgO-20%C れんがの疲労試験载荷中期、载荷末期の試料内部の亀裂発生状況

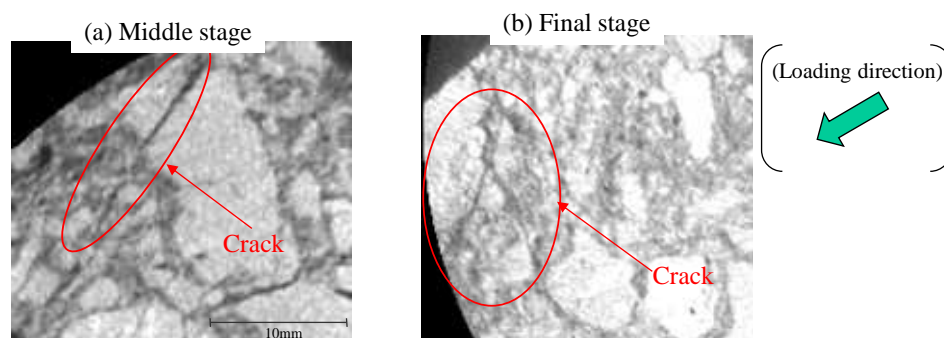


図 4-15 MgO-10%C れんがの疲労試験载荷中期、载荷末期の試料内部の亀裂発生状況

MgO-20%Cれんがでは、載荷中期までは大きな亀裂は確認されず、載荷末期にて大きな亀裂がサンプル内部に発生している様子が観察された。一方、MgO-10%Cれんがでは、載荷中期からサンプル内部に確認できる程度の亀裂が観察され、載荷末期でも比較的大きな亀裂が進展し、亀裂が分岐している様子が観察された。以上までの検討からMgO-Cれんがの疲労破壊メカニズムを以下のように考えたれんがに繰り返し荷重が付与されたとき、その負荷荷重に応じて応力拡大係数 $K$ の値が増加する。そのときParis 則にしたがって亀裂進展速度も増加し、微細亀裂長さ“ $a$ ”の値も増加する。そのとき、再び応力拡大係数の値も増加する。このプロセスが繰り返し行われることによって、亀裂の進展量が極大となり、破壊に至ると推定される。

MgO-Cれんがの亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度の影響について、模式図を図4-16に示す。図中の矢印は繰り返し荷重一回ごとの亀裂進展速度の増加量を模式的、抽象的に示したものである。この図より、例えばMgO-10%Cれんがなどの比較的低いカーボンのれんがの場合、 $n$ 値が低いことから繰り返し載荷一回毎の亀裂進展速度の増加割合は比較的低いが、同じ $K/K_{IC}$ 値で比較した場合、亀裂進展速度自体の値が大きい。したがって、低い負荷に対して比較的大きな亀裂が発生しやすい材料と言える。一方、MgO-20%Cれんがのような比較的高いカーボンのれんがでは、 $n$ 値が高いことから繰り返し載荷一回毎の亀裂進展速度の増加割合は比較的大きいものの、同じ $K/K_{IC}$ 値で比較した場合、亀裂進展速度自体の値は低カーボンれんがのそれに比べると低い。したがって、高い $K$ 値に対して、亀裂進展速度が増大する材料と言える。

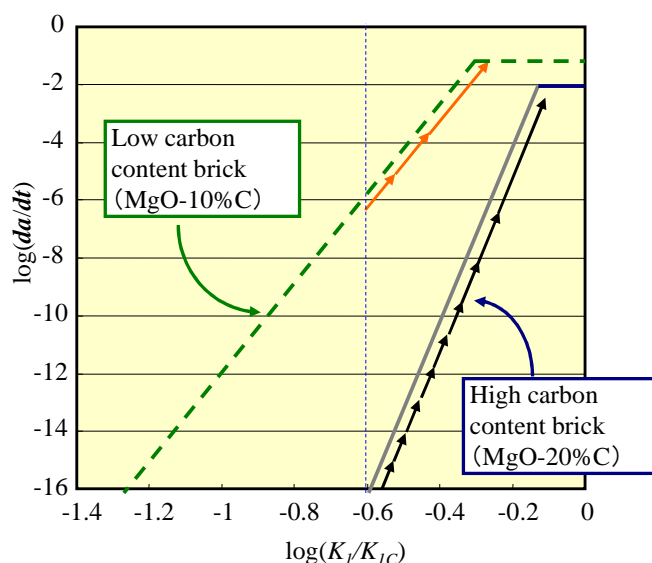


図 4-16 MgO-C れんがの亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度の影響

その一方で、MgO-Cれんがの亀裂進展速度に及ぼす雰囲気温度の影響について考

察する。図4-13 より、同一応力拡大係数比では高温（1473 K）の方が亀裂進展速度は若干大きくなった。これは高温場で、れんが構成粒子の熱膨張に伴い、耐火物内部に微細な歪み、または亀裂が発生したため亀裂進展が容易になったと推定される。また、K-V線図から求めた材料定数 $n$ 値は常温と高温とで大きな差とならなかった。これは第2章にてMgO-Cれんがの高温、常温での疲労試験から評価した $n$ 値の傾向とほぼ一致している。つまり、亀裂進展速度の敏感性を表す指数 $n$ はMgO-Cれんがでは温度依存性を示さず、ほぼ一定と考えることができる（疲労試験の結果は負荷応力比の形式で縦軸を整理したため、結果的には $n$ 値の傾向のみの評価となった）。MgO-Cれんがの構成材料は鱗状黒鉛とPericlase粒子（骨材、マトリックスとも）である。これらは両者ともに1473 Kの高温でも相変態、液相生成を伴わず、安定であることが分かっている。今回のMgO-Cでは構成材料の高温安定性が $n$ 値がほぼ一定（大きく変化しない）である要因のひとつと推定される。

しかしながら、応力負荷時のれんが中のカーボンの役割については上記の図からは亀裂進展に抵抗する役割を持つと考えられる。しかし、亀裂進展速度の低下はカーボンが負荷応力を吸収するという考え方も今のところ否定はできない。今後R曲線の採取など、破壊力学的データの採取などによる更なるメカニズム解明が期待される。

#### 4-5. 第4章の小括

MgO-Cれんがを対象に破壊靱性値、亀裂進展速度－応力拡大係数の関係（K-V線図）など耐火物の破壊力学的評価を行い、亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度、雰囲気温度の影響について検討した。

- (1) MgO-Cれんがの疲労試験を行い、材料定数 $n'$ 値を求めた。得られた材料定数値を第2章にて導出した値と比較したところ、 $n'$ 値の違いは耐火物の構成材料の違いと推定される。
- (2) MgO-Cれんがの破壊靱性値はれんが中カーボン濃度が低下すると低下した。また、高温（1473 K）では常温に比べ破壊靱性値は低下した。
- (3) MgO-CれんがのK-V線図をCompliance法にて測定、評価した。れんが中カーボン濃度が低下すると、亀裂進展速度の値が増大した。その一方で材料定数 $n$ 値は低下した。また、K-V線図から求めた材料定数 $n$ 値は雰囲気温度の影響を受けなかった。
- (4) 亀裂進展速度－応力拡大係数の関係より求めた材料定数は疲労試験より求めた材料定数と一致した。この結果より、疲労試験より求めた材料定数は亀裂進展



速度の変化の敏感性に対応していることを確認した。

- (5) X-Ray CT scanによる非破壊検査の結果，カーボン濃度が高いれんがでは，載荷中期までは大きな亀裂は確認されず，載荷末期にて大きな亀裂が観察された。一方，カーボン濃度の低いれんがでは，載荷中期から内部に確認できる程度の亀裂が観察された。
- (6) MgO-Cれんがの亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度の影響について亀裂進展性の観点から検討し，れんがの疲労破壊メカニズムを推定した。

#### 第4章の論文中の記号

$P$  : 荷重 (N)

$P_{max}$  : 最大荷重 (N)

$L$  : 外部スパン (m)

$l$  : 内部スパン (m)

$B$  : SENB試験片の幅 (m)

$W$  : SENB試験片の高さ (m)

$a$  : SENB試験片のノッチ深さ (m)

$b$  : SENB試験片のノッチ幅 (m)

$K_{IC}$  : 破壊靱性値 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )

$K_I$  : 応力拡大係数 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )

$\lambda$  : コンプライアンス (m/N)

$\Delta u$  : 変位 (m)

$\Delta P$  : 荷重変化量 (N)

$E$  : 静的弾性率 ( $\text{N/m}^2$ )

$t^*$  : コンプライアンス評価区間の経過時間 (s)

$r$  : クロスヘッドの降下速度 (m/sec)

$A_n$  ( $n = 0 \text{ to } 4$ ) : 係数 (m/N)

$B_n$  ( $n = 0 \text{ to } 4$ ) : 係数 (sec)

$C$  : 材料定数 (m/s)

$n$  : 材料定数 (—)

$a_0$  : 初期亀裂長さ (m)

$a_c$  : 破壊発生時の亀裂長さ (m)

#### 第4章の参考文献

- 1) H. Tokunaga, K. Ikeda, K. Kaizu and H. Kinoshita: Japan Society of Mechanical Engineering -Annual meeting (2006), 1, 1009
- 2) K. Yoshizumi, K. Ikeda, H. Kinoshita, K. Kaizu, A. Yoshikawa and H. Tokunaga: Japan Society of Mechanical Engineering-Kyusyu division meeting, No.088-1, 139.
- 3) H. N. Ko: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 39 (1990), 1385.
- 4) H. N. Ko: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 42 (1993), 481, 1207.
- 5) T. Shimoyama, T. Goto, M. Kikukawa, T. Kanemoto and K. Endo: Hukui University of Technology Kenkyu-Kiyoh, 30 (2000), 157.
- 6) T. Shimoyama, T. Goto, T. Kanemoto, K. Endo and Y. Manabe: Fukui University of Technology Kenkyu-Kiyoh, 31 (2001), 125.
- 7) G. Jin, A. Honjoh and H. Awaji: J. Cerm. Soc. Japan., 108 (2000), 6, 614.
- 8) T. Yamada, T. Hoshide and H. Furuya: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 33(1984), 364, 28.
- 9) T. Kawakubo and K. Komeya: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 34 (1985), 387, 92.
- 10) M. Kikukawa, T. Shimoyama, K. Satoh and K. Torimoto: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 46 (1997), 10, 1189.
- 11) 飯山真人, 沼田哲始, 今別府政好, 炭竈隆志, 三輪徹: 鉄と鋼, 73(1987), 4, S74
- 12) ASTM International, ASTM C 1421-10: Standard Test Methods for Determination of Fracture toughness of Advanced Ceramics at Ambient temperature
- 13) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博: 窯業協会誌, 90 (1982), 5, 227
- 14) G. R. Irwin: Handbuch der Physik, vol 6, Springer Verlag, Berlin, (1958), 551.
- 15) T. Fett, G. Martin, D. Munt and G. Thun: J. Mater. Sci., 26 (1991), 3220
- 16) J. P. Singh, K. Nihara and D.P. H. Hasselman: J. Mat. Science, 16 (1981), 2789.
- 17) “Testing method for fracture toughness of porous fine ceramics”, Handbook of JIS R1668 (2013).
- 18) 宮本 学, 尾上俊雄, 成田貴一: 徹と鋼, 69(1983), S95.
- 19) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics (Second edition), A Wiley-Interscience Publication (John Wiley & Sons, Inc.), New York (1960), 787.
- 20) 西田俊彦, 安田榮一: セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社, 東京 (1987), 205.
- 21) 岡村弘之: 線形破壊力学入門, 培風館, 東京 (1976), 133.

- 22) Y. Yamauchi, T. Miyajima, S. Ito and K. Kubo: J. Ceram. Soc. Japan, 102 (1994), 4, 364.
- 23) T. Ogasawara, Y. Mabuchi and N. Hirosaki: J. Ceram. Soc. Japan, 101 (1993), 10, 1153.
- 24) R. O. Ritchie and R. H. Dauskardt: J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991), 10, 1047

## 第 5 章: MgO-C れんがの亀裂進展抵抗

### 5-1. 緒言

従来、耐火物への繰り返し熱負荷による破壊挙動の検討に関する研究報告では、熱スポーリング（熱衝撃）と同様で定性的な側面で解析した例が多く<sup>1-6)</sup>、亀裂の進展現象を定量的に捉えた報告例は決して多くない。本研究ではこれまで、耐火物の繰り返し熱負荷時の破壊を繰り返しの熱の出入りにより発生する熱応力の変動によって破壊が起こると考え、MgO-C れんがを対象として破壊力学的な観点から、破壊挙動の解析を行ってきた<sup>7-9)</sup>。更に、MgO-C れんがの、疲労寿命と亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度の関係についても検討し、カーボン濃度が高いれんがほど亀裂進展速度が低く、疲労寿命が高いことを明らかにした。このカーボン濃度の違いによる亀裂進展挙動の差は、カーボン粒子にかかる架橋力（Bridging force）の差と推定されるが、その定量的検討として、亀裂進展抵抗、すなわち R 曲線の評価が挙げられる。しかしながら耐火物の R 曲線については報告例が必ずしも多くなく<sup>10)</sup>、特に MgO-C れんがに関する R 曲線の報告はない。

ところで、MgO-C れんがは一般的にはフリクションプレス等を用い、一方向のプレスで成形されるため組織に配向性が生じ、それが強度などの機械的特性にも影響を及ぼすことが知られている<sup>11-13)</sup>。しかしながら、亀裂進展抵抗に及ぼす配向性の影響についても、耐火物に関して言えばこれまでの報告例はない。そこで、本研究では、耐火物の破壊力学的なアプローチにより、MgO-C れんがの亀裂進展抵抗に及ぼすカーボン濃度の影響、および亀裂進展抵抗に及ぼす荷重印加方向の影響について検討することを目的とし、SENB 試験片を用い 3 点曲げ試験により、MgO-C れんがの亀裂進展抵抗曲線（R 曲線）を評価した。

### 5-2. 実験方法

第 4 章と同一の MgO-C れんが（カーボン含有量：10, 15, 20wt%）を用い、サンプルを作成した。サンプルは、1623K で 3 時間、還元雰囲気（CO 雰囲気）中で熱処理を実施し、サンプルを高さ（B）20mm×幅（W）20mm×長さ（X）200mm の形状にカットした。熱処理後サンプルの見かけ気孔率を表 5-1 に示す。れんがサンプル中のカーボン濃度が高くなると見かけ気孔率は増加した。

実験方法の概略図を図 5-1 に示す。サンプル下部（200mm×20mm の面）中央に幅 1mm, 長さ 0, あるいは 10mm のノッチを入れた SENB (Single-Edged-Notched Beam) 試験片を用いた 3 点曲げ試験を行った。スパン L は 150mm 一定とした。載荷速度

は 0.05mm/min とし、荷重値、変位値を測定して荷重－変位曲線を作成した。その一方で、実験中 15 秒ごとに写真撮影を行い、画像解析を行うことにより、荷重負荷中のノッチ幅値  $V$  の変化を評価した。撮影画像の代表的な 1 枚を図 5-2 に示す。ここで、MgO-C れんがは一般的にフリクションプレスで成形するため、物性値に配向性が見られる。今回、れんがの亀裂進展挙動に及ぼす荷重印加方向の影響（材料配向性の影響）も検討するため、MgO-20%C れんがについては、図 5-3 に示されるような<A>：成形方向（プレス方向）に平行な方向に荷重印加、<B>成形方向に垂直な方向に荷重印加の 2 種類の試験を実施した。また、曲げ強度、静的弾性率を評価するため、ノッチを導入しないサンプル片でも同様の条件で 3 点曲げ試験を実施した。一部のサンプルについては、破壊後サンプルの破面の観察を SEM により実施した。

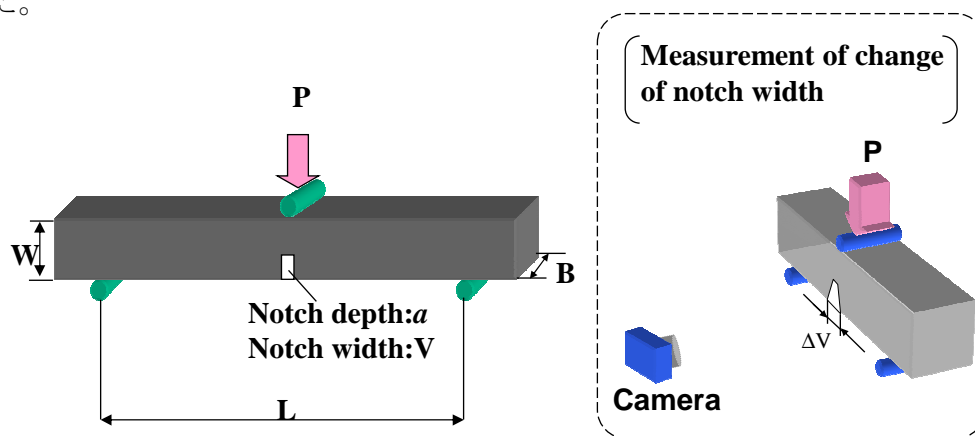


図 5-1 実験方法の概略図（R 曲線評価）

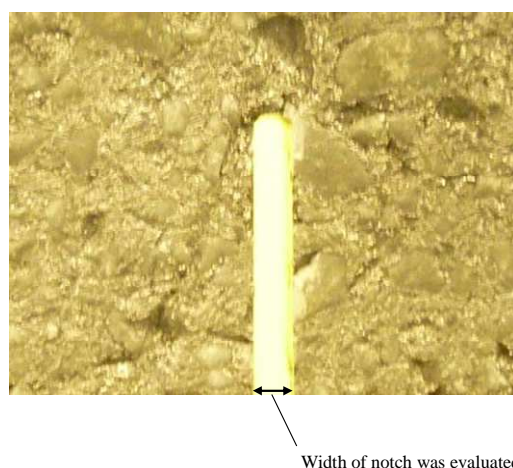


図 5-2 実験中の SENB 片の拡大写真

表 1 熱処理後サンプルの見かけ気孔率

	MgO-10%C	MgO-15%C	MgO-20%C
Apparent porosity	8.07%	8.60%	9.69%

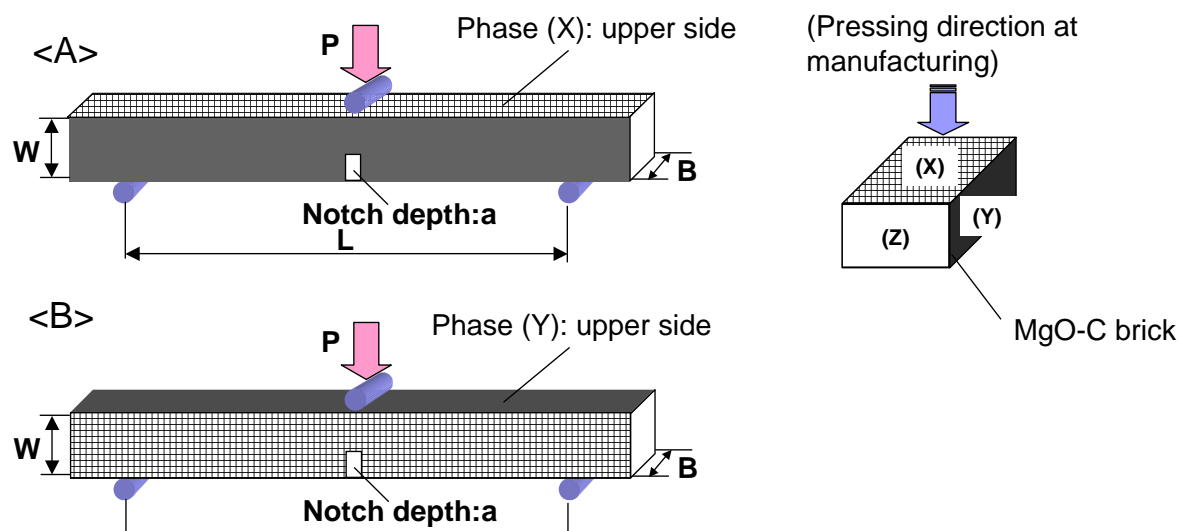


図 5-3 SENB 試験片による 3 点曲げ試験の試験水準

### 5-3. 実験結果

ノッチなしサンプルの荷重-変位曲線から得られた各種材質の曲げ強度，静的弾性率の値をそれぞれ図 5-4,5-5 に示す。静的弾性率は荷重-変位曲線の載荷初期の傾きから以下の(5-1)式を用いて導出した<sup>14)</sup>。

$$E = \frac{L^3(\Delta P)}{4BW^3(\Delta u)} \quad (5-1)$$

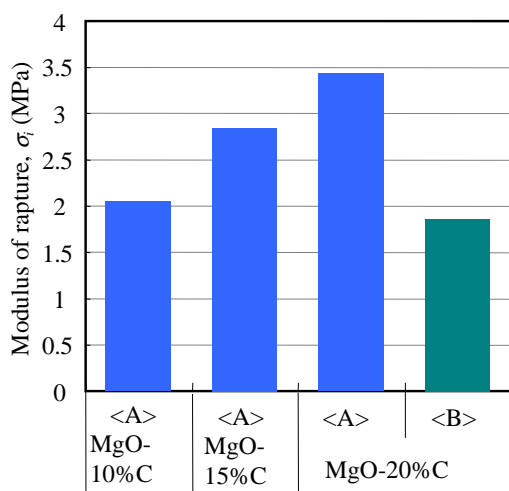


図 5-4 曲げ強度の比較

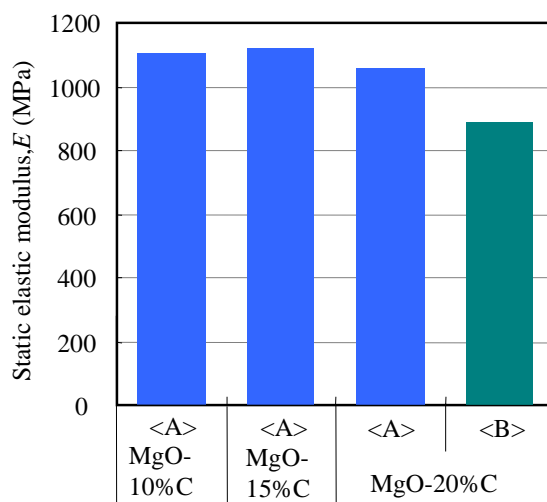


図 5-5 静的弾性率の比較

曲げ強度の値は，同一の荷重印加方向の場合，れんが中のカーボン濃度が増加するほど高くなった。また，静的弾性率はカーボン濃度が増加するほどわずかではあるが低下した。更に，MgO-20%C れんがで，荷重印加方向によるこれら機械特性値の差を比較すると，成形方向に平行な方向（Direction<A>）の方が曲げ強度

，静的弾性率とも値は大きくなった。

図 5-6～5-9 に，それぞれ MgO-10%C(Direction<A>)，MgO-15%C(Direction<A>)，MgO-20%C(Direction<A>)，MgO-20%C(Direction<B>)のノッチ入り（10mm）サンプルの条件における負荷荷重とノッチ幅変化量の関係を示す。まず図 5-6，5-7 および 5-8 を比較すると，ノッチなしサンプルの場合と同様，れんが中のカーボン濃度が増加するほど最大荷重値は高くなった。また，図 5-8，および図 5-9 の比較より MgO-20%C れんがでは成形方向に平行な方向（Direction<A>）の方が最大荷重値は大きくなった。さらに図 5-6～5-9 から，MgO-20%C（Direction<A>,<B>とも）と MgO-10%C，MgO-15%C の最大荷重値以降の荷重減少挙動とを比較すると，最大荷重値以降の荷重低下は MgO-20%C の方が Direction<A>,<B>ともに MgO-10%C および MgO-15%C よりも緩やかであった。

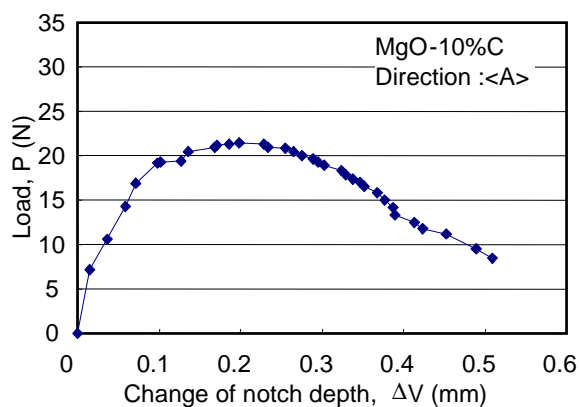


図 5-6 負荷荷重とノッチ幅変化量の関係（MgO-10%C（Direction<A>）

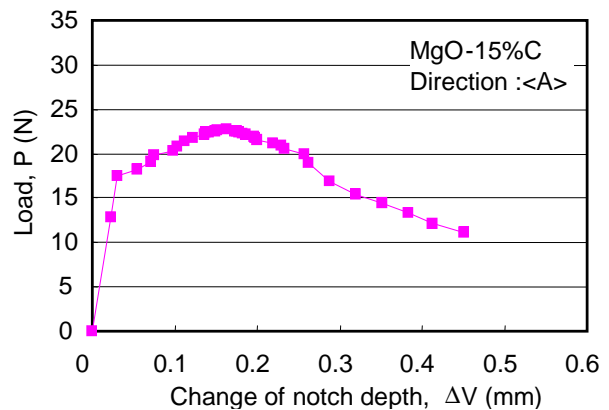


図 5-7 負荷荷重とノッチ幅変化量の関係（MgO-15%C（Direction<A>）

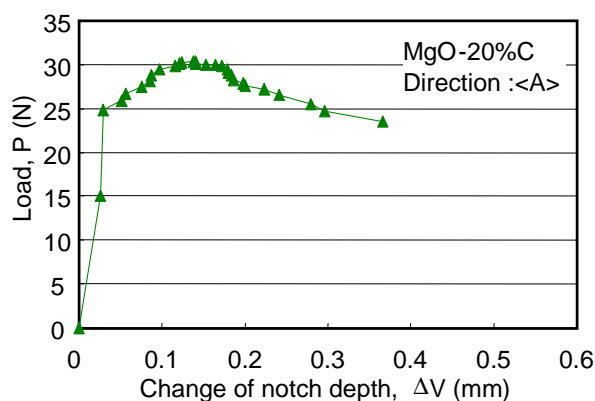


図 5-8 負荷荷重とノッチ幅変化量の関係（MgO-20%C（Direction<A>）

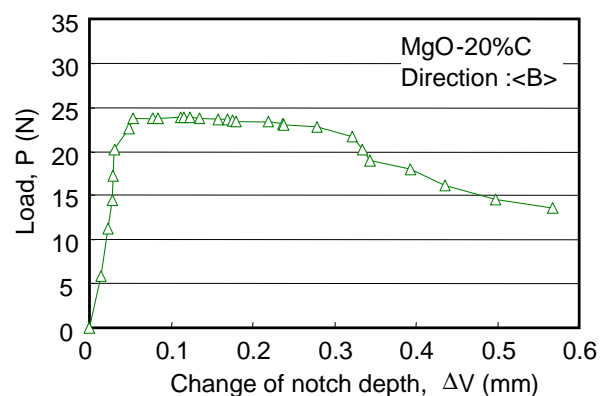


図 5-9 負荷荷重とノッチ幅変化量の関係（MgO-20%C（Direction<B>）

以上の結果を用い，各サンプルの亀裂進展抵抗について検討した。

## 5-4. 考察

### 5-4-1. R-曲線の導出 臨界応力拡大係数の評価

耐火物では粗粒から微粉まで様々な材料の粒度分布を持ち、また空隙なども多く見られるため、粒内に存在する亀裂を同定すること、および破壊試験中に亀裂進展量を直接測定することはきわめて困難である。そこで、今回はNotch幅の計測から亀裂進展量を導出する方法に着目し、Notch幅の半連続的測定結果からR曲線を求め、各種MgO-Cれんがの亀裂進展挙動について検討した。

ノッチ幅の変化から亀裂長さを算出する方法は以下の通りである。ASTM399によると<sup>19)</sup>、見かけ亀裂長さと開口変位（Crack mouth open displacement; CMOD）の関係は以下の式で表される。

$$V = \left( \frac{LP}{WBE} \right) V(a/W) \quad (5-2)$$

$$V(a/W) = 6(a/W) \left( 0.76 - 2.28(a/W) + 3.87(a/W)^2 - 2.07(a/W)^3 + \frac{0.66}{(1 - (a/W))^2} \right) \quad (5-3)$$

ここで、Vは開口変位、Eはヤング率、a/Wは相対亀裂長さを表す。試料の弾性率（ヤング率）については、図5の結果を用いた。ここで、荷重－開口変位曲線の傾き

$$S = \frac{P}{V} \quad (5-4)$$

は亀裂が進展しない载荷初期は一定を取るが、その後亀裂進展が始まると、Sの値は変化する。図5-5の結果から勾配を求め、試料寸法値とともに(5-2)式に代入し、 $V(a/W)$ の値を求める。求めた $V(a/W)$ 値を(5-3)式に代入して方程式を解くことにより、a/W値が求められ、亀裂長さが得られる。一方、亀裂進展抵抗  $K_R$  (MPa・m<sup>1/2</sup>) は以下の(5-5)、(5-6)式から求めた<sup>20)</sup>。

$$K_R = \frac{3PL}{2BW^2} \sqrt{a} \cdot F(a/W) \quad (5-5)$$

$$F(a/W) = 1.964 - 2.837(a/W) + 13.71(a/W)^2 - 23.25(a/W)^3 + 24.13(a/W)^4 \quad (5-6)$$

図5-10にそれぞれDirection<A>の条件でのMgO-10%C、MgO-15%C、MgO-20%CれんがのR曲線の比較を示す。また、図5-11にMgO-20%Cれんがで、荷重印加が図5-2のDirection<A>、<B>の方向とした時のR曲線を示す。ここで、R曲線は縦



軸  $K_R$  の切片値が高いほど、初期亀裂が入りくい材料であることを意味する。また、切片値以降の曲線の傾きが高いほど亀裂進展抵抗が良好であることを意味する。図 5-10 より、れんが中のカーボン濃度が増加すると亀裂進展抵抗の傾きは増大した。しかし、各条件の Y 切片値は大きな差は見られなかった。また、図 5-11 より、成形方向と平行な方向に荷重を印加した Direction<A>の亀裂進展抵抗は成形方向に垂直な方向に荷重を印加した Direction<B>よりも増大した。

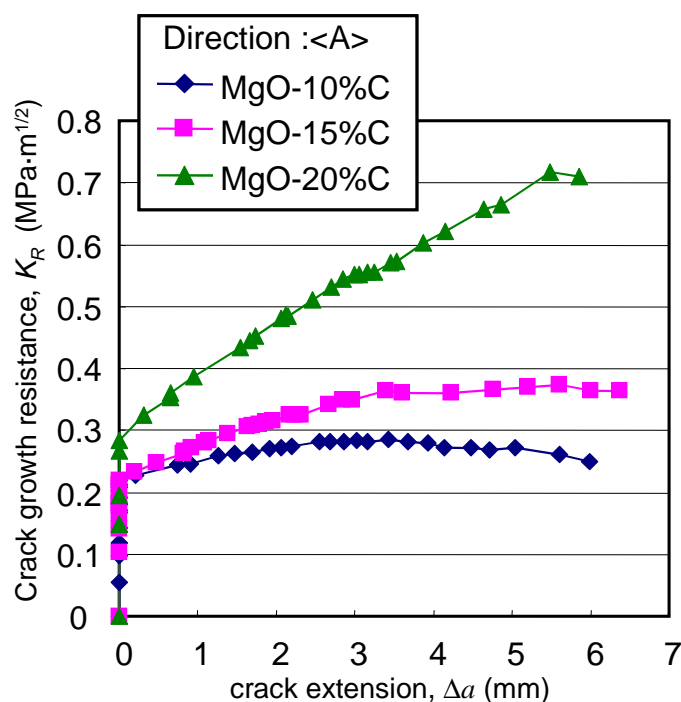


図 5-10 MgO-C れんがの R 曲線

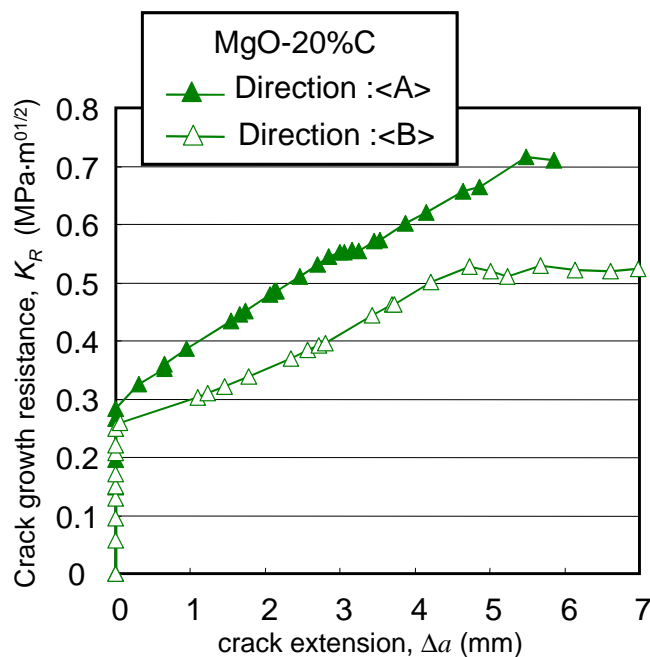


図 5-11 MgO-20%C れんがの R 曲線

#### 5-4-2. 臨界応力拡大係数の評価

亀裂進展抵抗の比較をより定量的に行うため、臨界応力拡大係数を導出した。臨界応力拡大係数の導出方法を以下に記す。応力拡大係数は正確には(5-7)式のように表される。

$$K_R = \sigma_i \sqrt{\pi(a_0 + \Delta a)} \quad (5-7)$$

それを変形すると(5-8)式が得られる。

$$\begin{aligned} K_R^2 &= \pi \sigma_i^2 \Delta a + \pi \sigma_i^2 a_0 \\ &= \pi \sigma_i^2 \Delta a + K_i^2 \end{aligned} \quad (5-8)$$

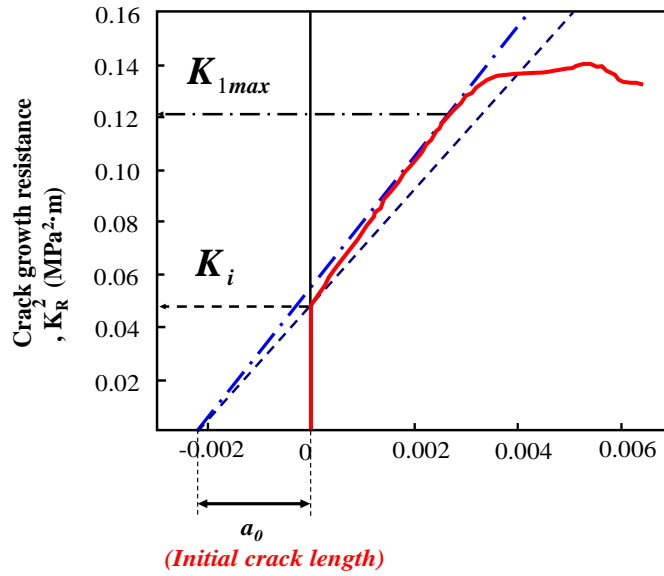


図 5-12 臨界応力拡大係数の導出方法

この 5-8 式は亀裂進展抵抗の 2 乗値と亀裂進展長さの関係が線形になることを意味する。そこで、得られた各種 R 曲線の縦軸を 2 乗し、図 5-12、および以下に示される手順によって臨界応力拡大係数の値を求めた。まず、 $K_R^2$  と亀裂進展量の関係図の Y 切片値（これは亀裂進展開始時の応力拡大係数に相当する）を通り、図 5-4 にて求めた曲げ強度値  $\sigma_i$  を用い、傾きが  $\pi \sigma_i^2$  に相当する直線を引く。その直線の X 軸との切片からサンプルの初期欠陥寸法値  $a_0$  を求める。さらに点  $a_0$  を通り、R 曲線に接する接線を引く。その接点の Y 座標が臨界応力拡大係数となる。求めた臨界応力拡大係数の比較を図 5-13 に示す。

臨界応力拡大係数は材料が安定亀裂進展から不安定破壊をおこす境界値という物理的意味を有する。この臨界応力拡大係数が高いほど、亀裂が進展しにくく、不安定破壊が起こりにくい（より高い応力で不安定破壊が起こる）材料といえる。図 5-13 より、れんが中カーボン濃度が高いほど臨界応力拡大係数の値は高くなった。特に本研究で用いたサンプルのうち、MgO-20%C れんがは MgO-10%C れんがの

約 2 倍以上となった。また、図 5-11 と同様、成形方向と平行な方向に荷重を印加した Direction<A>の臨界応力拡大係数は成形方向に垂直な方向に荷重を印加した Direction<B>よりも増大した。しかし、本研究で求めた Direction<B>の臨界応力拡大係数は MgO-10%C, MgO-15%C れんがのそれよりも大きく、高カーボンれんがは荷重印加方向がたとえ異なっても、低カーボンれんがよりも優れた亀裂進展抵抗を有することが分かった。

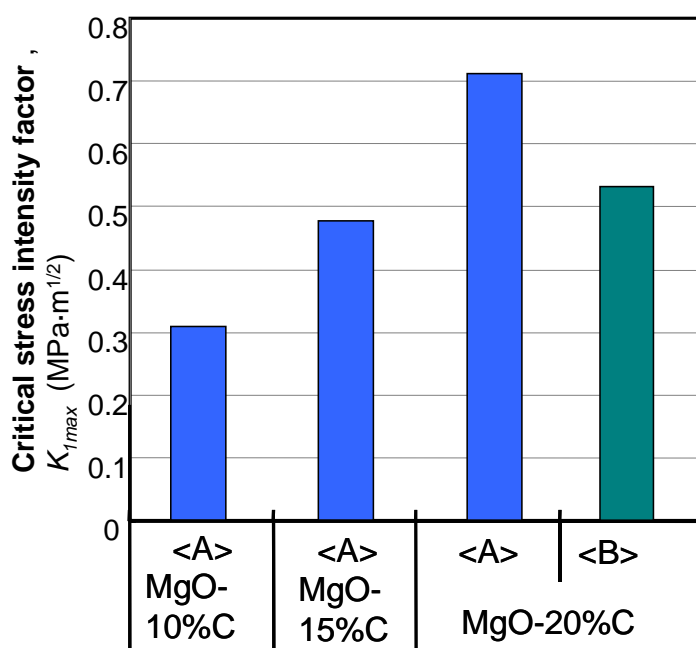


図 5-13 臨界応力拡大係数の比較

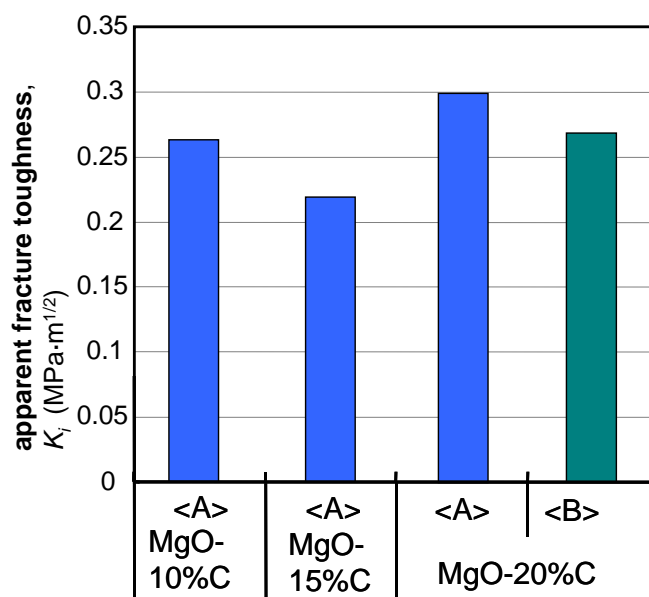


図 5-14 亀裂進展開始時の応力拡大係数の比較

また、図 5-14 には亀裂進展開始時の応力拡大係数の比較を示す。こちらについては、MgO-20%C れんがの場合に若干高い値を示したものの、れんが中カーボン濃度に対する明確な傾向は見られなかった。また、サンプル間で大きな差は見られなかった。このことから、今回測定した MgO-C れんがは初期亀裂発生に対する亀裂進展抵抗にカーボン濃度依存性がないことがわかった。また、カーボン濃度が高い MgO-C れんがでは、亀裂が発生し難くなるよりは、亀裂が発生してもより進展し難くなるという特性を有することが本研究結果から明らかになった。

### 5-4-3. 亀裂面架橋応力の評価

図 5-13 の結果から、高カーボンれんがで亀裂進展抵抗が向上する要因として、カーボンによる Bridging 効果が考えられる。ここで、一般的に耐火物は大小様々な粒子から構成されるため、破壊時に亀裂の伝播に伴って形成される破面には粒子架橋が観察される。つまり、同一 MgO 骨材、同一粒度分布でカーボン濃度の異なる MgO-C れんがの場合、粒子架橋の役割を担うのはカーボン粒子とみなすことが出来る。今回、亀裂進展抵抗に及ぼすカーボン濃度の影響を具体的に検討するため、R 曲線の結果から開口亀裂を閉塞させようと力である亀裂面架橋応力を評価し、比較した。

破断面の架橋応力と亀裂進展抵抗との関係は以下の式で表される<sup>14), 21-24)</sup>。

$$K_R = K_{IC} + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\Delta a} \left( \frac{\sigma_b}{\sqrt{x}} \right) dx \quad (5-9)$$

ここで、簡単のため、架橋応力が破断面に沿って一定値  $\sigma_b$  を取ると仮定すると、この式を積分することにより、亀裂進展抵抗は以下の式で表される。

$$K_R = K_{IC} + 4\sigma_b \sqrt{\frac{\Delta a}{2\pi}} \quad (5-10)$$

上式を用いた実験的に粒子架橋応力の評価について説明する。図 5-15 に示されるように亀裂進展抵抗の値  $K_R$  を亀裂進展量の平方根値  $\sqrt{(\Delta a)}$  に対してプロットする。このプロットで一定値になる前の  $K_R$  の増加領域を直線近似で回帰することで、その傾きから粒子架橋応力値を求めた。さらにこの図で直線の傾きが 0 になる点、すなわち架橋の生成と消滅がバランスする点から、破面方向に沿った粒子架橋の長さが求められる。得られた粒子架橋応力値の比較を図 5-16 に示す。また、粒子架橋長さの比較を図 5-17 に示す。図 5-16 より、カーボン濃度が高くなると粒子架橋力も増大した。また、図 5-15 の傾向と同様に、成形方向と平行な方向に荷重を印加した Direction<A> の粒子架橋力は成形方向に垂直な方向に荷重を印加した

Direction<B>よりも増大した。一方，図 5-17 から粒子架橋の長さは，カーボン濃度が高くなると長さも増大し，カーボン濃度の変化に対する粒子架橋長さの変化の傾向は同様であった。しかし，荷重印加方向に対する粒子架橋長さはほぼ同等であった。このことから，粒子架橋が及ぶ長さは単純にれんが中カーボン濃度（破面に存在するカーボン粒子の割合）に依存すると考えられる。

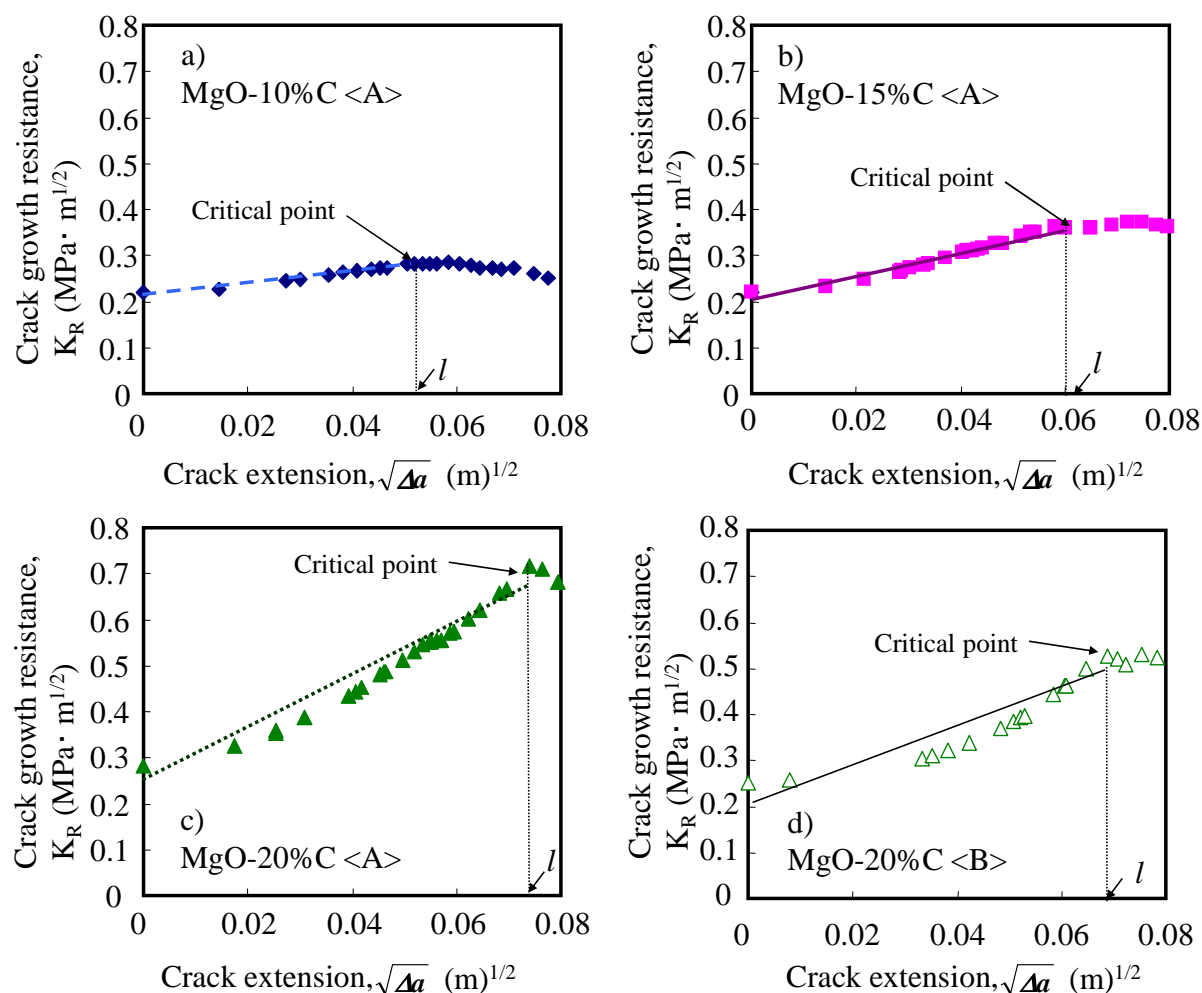


図 5-15  $K_R$  と亀裂進展量の関係

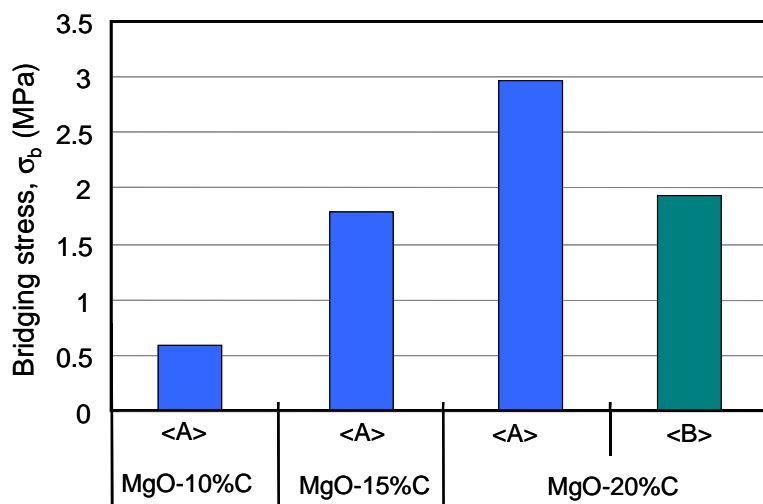


図 5-16 粒子架橋応力の比較

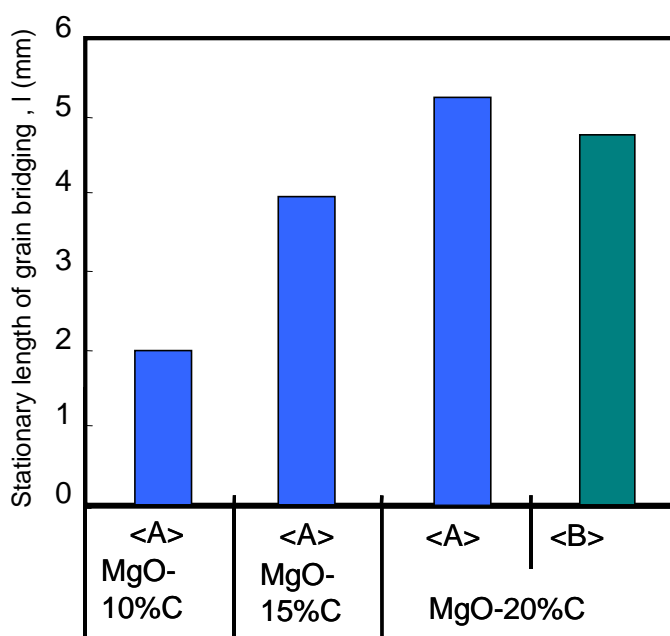


図 5-17 粒子架橋長さの比較

#### 5-4-4. 亀裂進展抵抗に及ぼすカーボン濃度および配向性の影響

ここで、MgO-10%C、MgO-20%C れんがの破壊後の破面の拡大写真（SEM; Back scattering electron image）を図 5-18 に示す。双方とも荷重印加方向に対して垂直方向に配向した多数の層状組織が観察され（この層状組織は緒言でも述べた通り、れんが製造時の加圧成形によって起こる。MgO-20%C れんがの破面は MgO-10%C れんがのそれと比較すると、細かい層が多く観察された。また、破面の凹凸も MgO-20%C れんがの方が複雑に観察された。れんが中のカーボン濃度が高くなると、Bridging に寄与するカーボン粒子が多くなるため、粒子架橋力が増加

することは図 5-16 で確認した。一方で図 5-18 に関して、耐火物中のカーボンの役割として、粒子架橋が亀裂の進展が妨げられるのみならず、亀裂の屈折(Refraction)ももたらし、その結果、亀裂の進展速度が低下してより凹凸の複雑な破面が形成されたと考えられる。

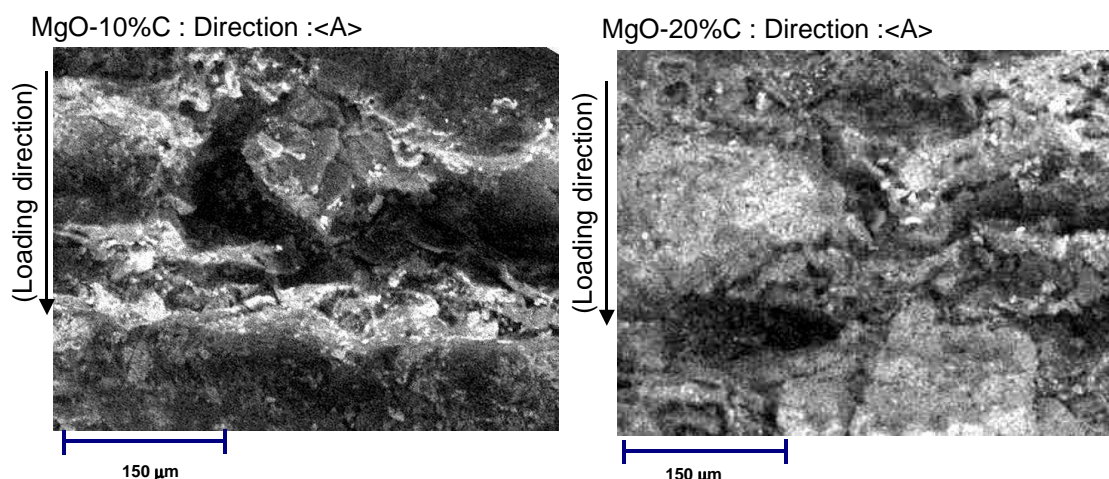


図 5-18 破壊後の破面観察結果

(SEM; Back scattering electron image MgO-10%C and MgO-20%C brick)

他方で、亀裂進展抵抗に及ぼす配向性の影響について以下のように検討した。図 5-19 に一例として成形、熱処理後の MgO-20%C れんがの微構造写真を示す。緒言でも述べたように、一般的に MgO-C れんがは一方方向のプレスによって成形されるため、プレス方向に対して Graphite flake がおおよそ垂直な方向に配向している様子が観察される。つまり、本研究の実験条件で、Direction<A>では荷重印加方向に対して Graphite flake の平滑面が垂直方向に、Direction<B>では荷重印加方向に対して Graphite flake の平滑面が平行に配向すると予測される。また、Direction<A>と Direction<B>のサンプルへの荷重負荷時に、粒子架橋の役割をなすカーボン粒子に作用する力の模式図を図 5-20 に示す。ここで亀裂面上のカーボン粒子は理想的に荷重印加方向に対してそれぞれ水平、垂直方向と仮定した。本研究で用いた SENB 試験片の破壊形態は Irwin の理論<sup>25)</sup>に基づくモード I とみなすことが出来る。この時、カーボン粒子には引っ張り応力が架橋力として作用する。(この状態では Direction<A>と Direction<B>とはほぼ同様と考えられる。)一方、亀裂面に存在するカーボン粒子には架橋力の他に曲げ応力が作用すると推定される。ここで、架橋粒子に作用する曲げ応力は一般的な梁に作用する曲げ応力と同様であると仮定すると、曲げ応力の大きさは 5-11 式で示されるように<sup>26)</sup>、粒子の幅の逆数に比例し、また粒子の高さの 2 乗に反比例する。つまり、負荷荷重値が同じであるとき



， Direction<B>のようにアスペクト比が高い，すなわち幅よりも高さが大きい粒子に作用する曲げ応力値は Direction<A>よりも大きくなることが予想される。よって，亀裂面で破断するカーボン粒子の数は Direction<A>よりも Direction<B>の方が多くなり，その結果粒子架橋力も低下して亀裂が進展し易くなると考えられる。

$$F_{<A>} \propto \frac{P}{dh^2}, \quad F_{<B>} \propto \frac{P}{hd^2} \quad (5-11)$$

以上までの検討結果，更に以前までの研究結果を合わせて考えると，カーボン濃度の高い MgO-C れんがは，破面にて Bridging に関与するカーボン粒子の割合が増大し，かつ粒子架橋により亀裂の屈折（Refraction）効果も多く作用するため，総合的に亀裂進展に対する抵抗が高くなると推定される。これが高カーボン MgO-C れんがが繰り返し熱負荷時の破壊特性に優れる理由のひとつと考えられる。

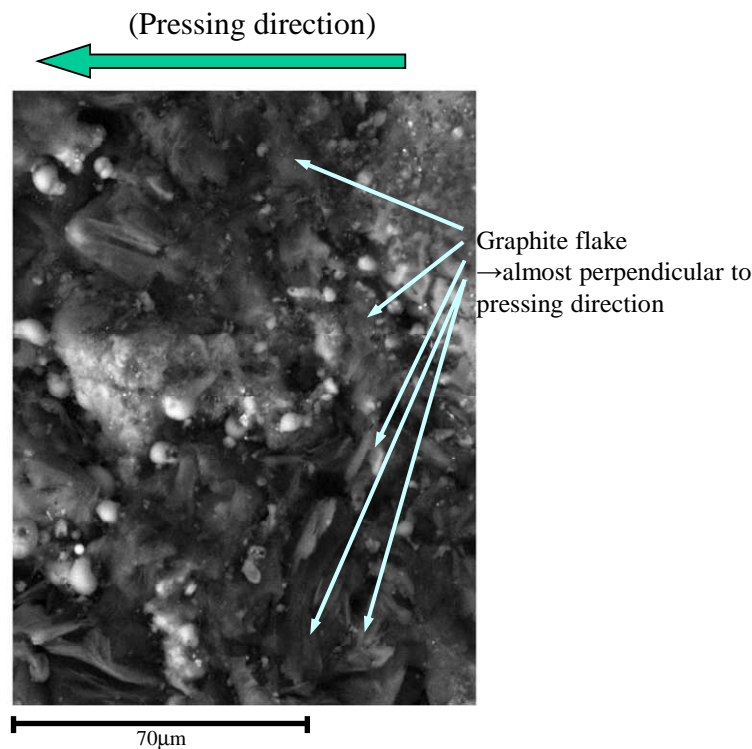


図 5-19 熱処理後の MgO-20%C れんがの微構造写真



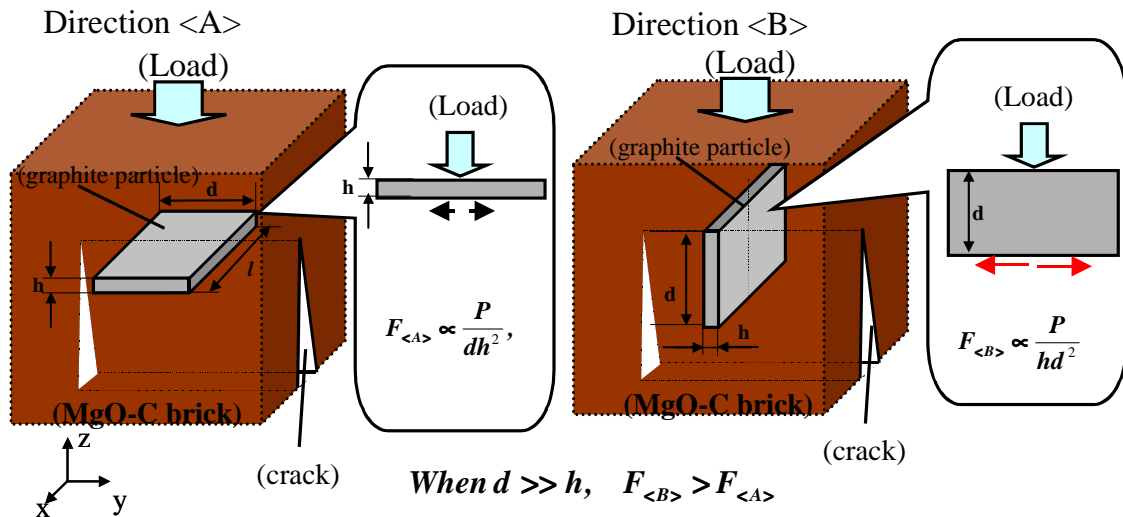


図 20 SENB 試験片への負荷時に、架橋粒子に作用する力の模式図

#### 5-5. 第 5 章の小括

MgO-C れんがの SENB 試験片を用いた 3 点曲げ試験結果から亀裂進展抵抗線 (R 曲線) を評価し、MgO-C れんがの亀裂進展抵抗に及ぼすカーボン濃度の影響、および配向性、すなわち亀裂進展抵抗に及ぼす荷重印加方向の影響について検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) MgO-C れんが中のカーボン濃度が増加すると、粒子架橋力、臨界応力拡大係数は増大し、優れた亀裂進展抵抗を示した。これはれんが中で Bridging に関与するカーボン粒子の割合が増大し、かつ粒子架橋により亀裂の屈折 (Reflection) 効果も作用するためと推定される。このことが、高カーボン MgO-C れんがが耐熱スポール性に優れる理由と考えられる。
- (2) 同一カーボン濃度では成形方向に平行な方向に荷重印加したときの方が、成形方向に垂直な方向に荷重印加した場合よりも亀裂進展抵抗が増加した。これは荷重印加時に架橋粒子に作用する曲げ応力が成形方向に垂直な方向に荷重印加した場合で高くなるためと推定される。

#### 第 5 章の論文中の記号

- $a$ : Depth of notch in SENB sample (m)
- $a_0$ : Apparent initial crack length in sample (m)
- $B$ : Width of SENB testing sample (m)

$d$ : Width of graphite particle (m)  
 $E$ : Static modulus of elasticity (MPa)  
 $h$ : Height of graphite particle (m)  
 $K_i$ : Stress intensity factor at crack propagation starting ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )  
 $K_{max}$ : Critical stress intensity factor ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )  
 $K_R$ : Crack growth resistance ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )  
 $L$ : Span (m)  
 $l$ : Stationary length of grain bridging (m)  
 $MoR$ : modulus of rupture (MPa)  
 $P$ : Load (N)  
 $S$ : The ratio of load to width of notch (-)  
 $u$ : displacement (mm)  
 $V$ : Width of notch in SENB sample (mm)  
 $W$ : Height of SENB testing sample (m)  
 $\Delta a$ : crack extension (mm)  
 $\Delta u$ : difference of displacement (mm)  
 $\Delta P$ : difference of load (N)  
 $\Delta u$ : change of notch width (mm)  
 $\sigma_i$ : Modulus of rupture (the stress at the deviation point on a load displacement curve) (MPa)  
 $\sigma_b$ : Bridging stress (MPa)

## 第 5 章の参考文献

- 1) 駿河俊博, 波多江英一郎, 保木井利之, 浅野敬輔: 耐火物, 56(2004), 10, 498.
- 2) 山村隆志, 野村修, 多田秀徳, 鳥越淳志: 品川技報, 39(1996), 57.
- 3) 坪井聡, 山下一郎, 野々部和夫, 高橋宏邦: 耐火物, 51(1999), 12, 638.
- 4) 柿原昌佳, 多田秀徳, 飯田栄司: 耐火物, 61(2009), 6, 285.
- 5) 鳥越淳志, 井上一浩, 星山泰宏: 耐火物, 56(2004), 6, 278.
- 6) 波多江英一郎, 駿河俊博, 保木井利之, 浅野敬輔, 大塚健二: 耐火物, 54(2002), 3, 134.
- 7) Y. Hino and Y. Kiyota: ISIJ Int., 51(2011), 11, 1809.
- 8) Y. Hino and Y. Kiyota: ISIJ Int., 52(2012), 6, 1045.

- 9) Y. Hino, K. Yoshida, Y. Kiyota and M. Kuwayama: ISIJ Int., 53(2013), 8, 1392.
- 10) 逆井基次: 耐火物, 39(1987), 11, 604.
- 11) 岩佐宇一, 国米博之, 沖川伸司: 耐火物, 33(1981), 9, 521.
- 12) 渡辺明, 高橋宏邦, 鈴木嘉弘, 後藤伸男, 松浦治, 沖本吉朗: 耐火物, 36(1984), 5, 286.
- 13) 原田貴文, 松浦治, 内田峯夫, 高橋宏邦: 耐火物, 52(2000), 5, 266.
- 14) 西田俊彦, 安田榮一: セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社, 東京 (1987), 1.
- 15) ASTM International, ASTM E 399-10: Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, USA (2009).
- 16) H. Awaji, T. Watanabe, T. Yamada, Y. Sakaida, H. Tamiya and H. Nakagawa: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. (A), 56(1990), 525, 1148.
- 17) C. H. Hsueh and P. F. Becher: J. Am. Ceram. Soc., 72(1988), 5, C234.
- 18) M. E. Ebrahimi, J. Chevalier and G. Fantozzi: J. European Ceramic Society, 22(2003), 943.
- 19) T. Akatsu, Y. Tanabe and E. Yasuda: J. Mater. Res., 14(1999), 4, 1316.
- 20) T. Akatsu, M. Suzuki, Y. Tanabe and E. Yasuda: J. Mater. Res., 16(2001), 7, 1919.
- 21) G. R. Irwin: Handbuch der Physik, vol.6, Springer Verlag, Berlin Germany (1958), 551.
- 22) Charles A. Schacht : Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc, CRC Press, USA, 11.

## 第 6 章： 本研究で用いた解析手法の適用例（他種耐火物への適用，及び繰り返し熱負荷時の破壊寿命予測）

### 6-1. はじめに

これまでの検討の結果から， $\text{MgO-C}$  れんがという耐火物，すなわちひとつの複合材料においても，線形破壊力学の観点から亀裂進展挙動，亀裂進展抵抗を評価することができ，繰り返し応力負荷，繰り返し熱負荷時の  $\text{MgO-C}$  れんがの破壊挙動へも適用できることを明らかにした。これにより，高カーボン含有れんがの繰り返し熱負荷への耐用性が高い理由を定量的に考察できるとともに，また，繰り返し熱負荷への耐用性を定量的に評価することができ，その評価を疲労試験（繰り返し応力負荷試験）から評価可能であることも明らかにした。この章では，第 2 章～第 5 章までの検討結果から得られた知見を基に，耐火物への破壊力学の適用例として，①多種耐火物の破壊挙動の検討，②実炉条件での繰り返し熱負荷によるれんがの疲労寿命，の 2 点について検討した。

### 6-2. 焼成耐火物への適用

これまでは  $\text{MgO-C}$  れんがを対象として，疲労破壊挙動に及ぼす雰囲気温度の影響，繰り返し熱負荷時の破壊特性との関連性について検討し，現象を解明した。この解析手段を焼成耐火物へも適用し，例えば，高アルミナれんが，ろう石れんが，珪石れんがなど各種  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系耐火物の疲労破壊挙動の解析へと展開した<sup>1)</sup>。

実験条件を表 6-1 に示す。珪石れんが（ $\text{SiO}_2$ :96%），ろう石れんが（ $\text{SiO}_2$ :78%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ :15.8%），高アルミナれんが（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ :77.1%）をサンプルに用いた。実験方法は第 2 章での方法に準ずる。サンプルの上方から圧縮荷重を 0.05Hz の周期で繰り返し付与し，破壊するまでの載荷回数を調べた。サンプルへ付与する作用荷重比は下限値をサンプルの圧縮強度の 10%に固定し，上限値を 70～95%に変化させた。また，雰囲気温度は常温(298K)，および 1273～1673K の高温で測定した。

実験結果の一例として図 6-1 に室温，高温における高アルミナれんがの作用荷重上限比と破壊までの載荷回数の関係（S-N 曲線）を示す。また，図 6-2 にはろう石れんがの常温，および高温における S-N 曲線を示す。作用応力上限比が低下すると，破壊までの載荷回数が増加し，疲労寿命が延長した。また，高温では，作用応力上限比に対する破壊までの載荷回数は常温に比べて非常に大きくなった。ここで，図示はしていないが，加熱後の珪石れんがサンプルの微構造を観察した結果，一部の  $\text{SiO}_2$  粒子が融解した形跡が確認された。このことから，高温では，れんがの組織内

に微量の液相が生成し、これが亀裂の進展を抑制した結果、疲労寿命が大きく延長したと推定される。

表 6-1 実験条件（焼成れんがの疲労試験）

<サンプル>		High-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> brick (H-1)	Agalmatolite brick (SK32)	Silica brick
Chemical composition	(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12.7	81.4	0.9
	(%SiO <sub>2</sub> )	86.3	18.4	95.4
	(%CaO)	0.6	0.1	0.3
	(%MgO)	0.4	0.1	2.4
Phase (from XRD)		Corundum	SiO <sub>2</sub> (quartz)	SiO <sub>2</sub> (cristbalite)
		Mullite	SiO <sub>2</sub> (cristbalite)	SiO <sub>2</sub> (Tridymite)
			Mullite	SiO <sub>2</sub> (quartz)
Sample size		20mm × 20mm × 20mm		
Compressive stress $\sigma_c$ (MPa)	298K	111.3	55.9	45.8
	1273K	101.0	177.6	41.1
	1473K	31.8	38.9	18.2
	1673K			9.3

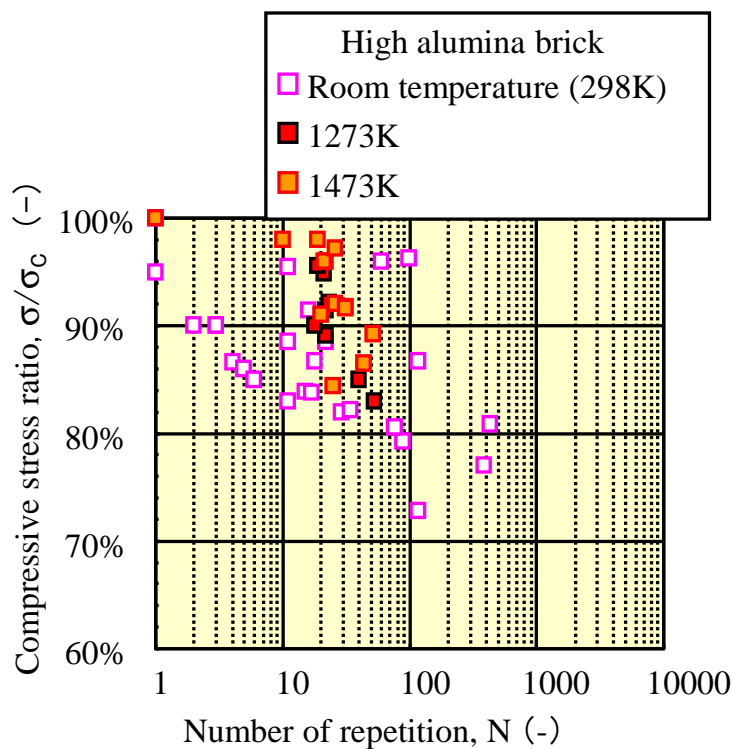


図 6-1 高アルミナれんがの S-N 曲線

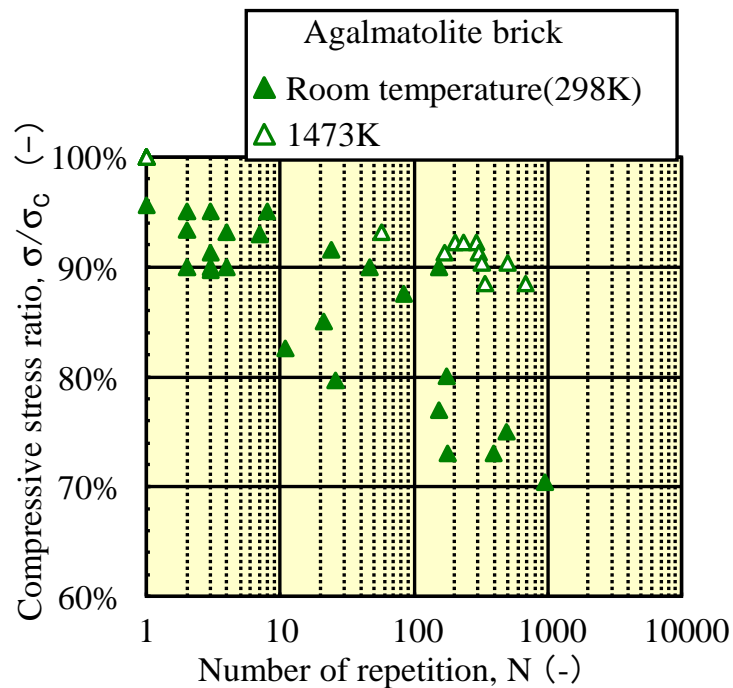


図 6-2 ろう石アルミナれんがの S-N 曲線

高温での焼成耐火物の疲労寿命向上要因機構については定性的ではあるが、以下のように推定した。

ろう石れんがにおける高温での繰返し応力印加時の挙動の模式図を図 6-3 に示す。 $\text{SiO}_2$  含有量の多いケイ石れんが、ろう石れんがでは、高温時での圧縮応力印加時に  $\text{SiO}_2$  Rich な液相が骨材/マトリックス間に存在する。この生成した  $\text{SiO}_2$  Rich な液相は  $\text{SiO}_2$  固体間の濡れ性が悪いため、粒子間に球形のような形状で存在すると考えられる。その液相が圧縮応力を緩和する、いわゆるクッションの役割をなしたため、固体/個体間で亀裂の進展が抑制され、高温での疲労寿命が大きく向上したと推定される。

一方、ハIALミナれんがにおける高温での繰返し応力印加時の挙動の模式図を図 6-4 に示す。ハIALミナれんがでは高温時に生成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  系液相と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体間の濡れ性が良好なため、圧縮応力印加時に液相が粒子間に膜状に存在、もしくは一部が粒界に浸入すると考えられる。(これを律速段階として高温でクリープ現象が発生すると考えられる。) この液相により圧縮応力を付与したときに液相による応力緩和能力も低下し、また、粒子間の結合力も低下する。その結果、固体/個体間で亀裂の進展がケイ石れんが、ろう石れんがよりも進行するため、高温での疲労寿命向上がわずかなものとなったと推定される。

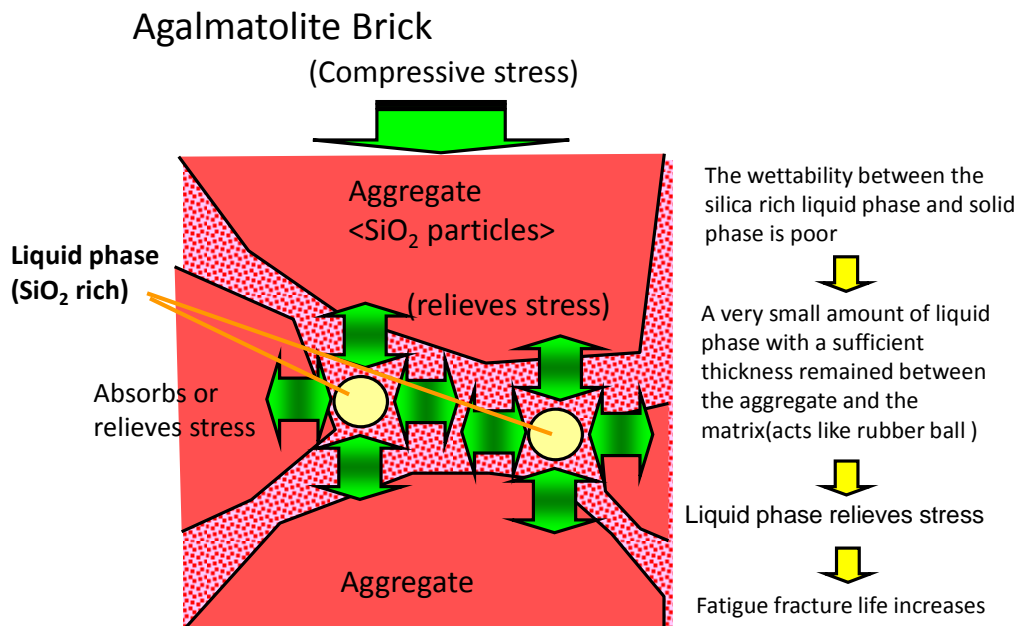


図 6-3 ろう石れんがの高温での繰返し応力印加時の挙動  
(模式図)

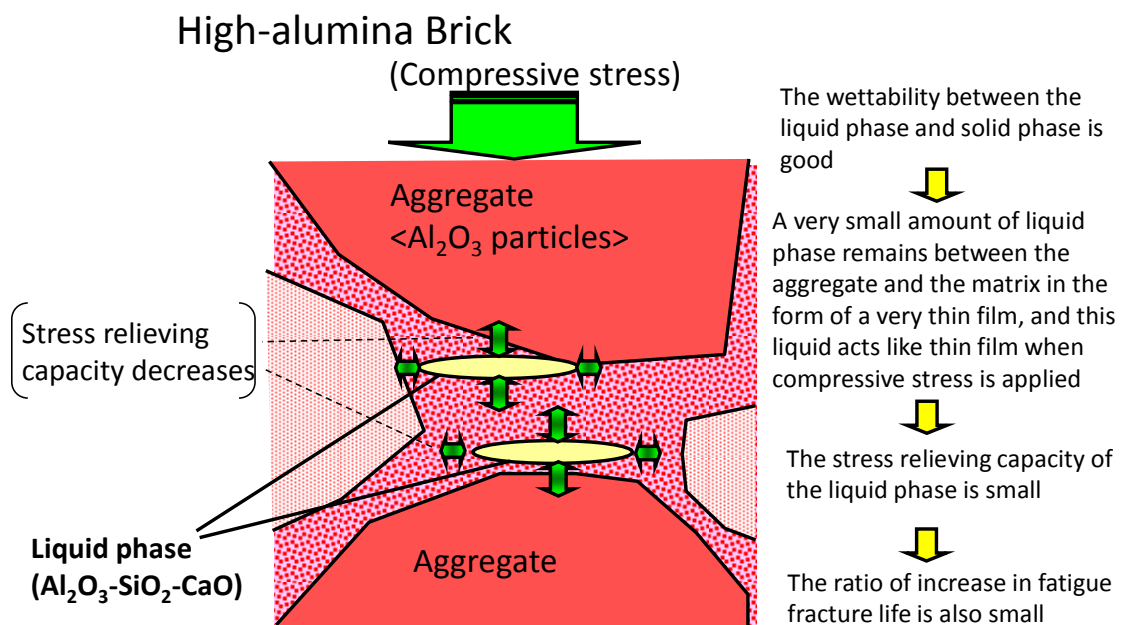


図 6-4 高アルミナれんがの高温での繰返し応力印加時の挙動  
(模式図)

Silicate 含有耐火物の高温での破壊挙動のメカニズムとして、クラックの後方で所謂ウェイク領域にクラック表面を横切るように  $\text{SiO}_2$  系液相がリガメントとして存在し、この液相の粘性係数が高いために、液相によるブリッジング効果の役割を果たし、クラックの進展抵抗となり得るために、破壊に対して強くなるという説が述べられている<sup>2),3)</sup>。ろう石れんが、ハイアルミナれんがの高温 (1473K) での疲労寿命の大小関係を考慮すると、粘度の差に伴う液相ブリッジングの強さの影響がある事を完全には否定できない。しかしながら、液相/固相の濡れ性の観点から液相の形状を推定すると、いわゆる粗粒によるブリッジングの様な引き抜き効果を要する役割ではなく、亀裂空間内に球形に存在していると考えの方が妥当と推定される。

### 6-3. 実機転炉の疲労破壊による寿命予測

今回解析した手法を用い、より実地的な温度サイクル条件のもとで、 $\text{MgO-C}$  れんがの破壊までの回数を計算により予測した。第3章で求めた、見かけの活性化エネルギー値、および材料定数等パラメーターを(3-3)式に適用した。

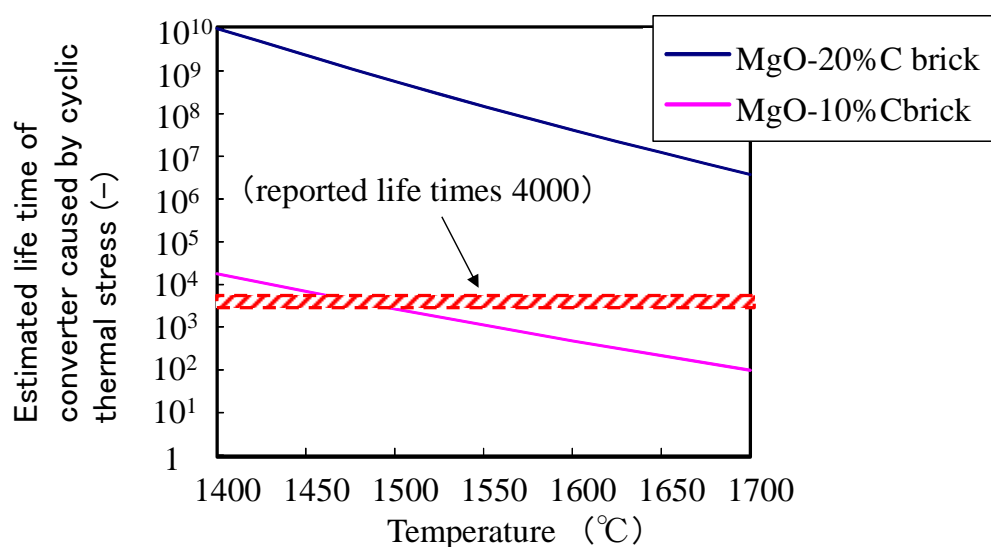


図 6-5 実機耐火物設備の寿命予測結果

図 6-5 には、転炉の熱サイクルをイメージし、 $\text{MgO-C}$  れんが ( $\text{MgO-20\%C}$ ,  $\text{MgO-10\%C}$ ) に  $1000^\circ\text{C}$  と上限温度を繰り返し付与した場合の繰り返し熱負荷に伴う亀裂進展起因の破壊による破壊回数の予測値の比較を示す。 $\text{MgO-20\%C}$  れんがを適



用した場合，例えば 1650℃では， $10^7$ 回前後と非常に高い繰り返し回数で破壊するだろうと予測された。しかしながら，実際の転炉の炉寿命（耐火物寿命）は近年（2003年）のデータで，おおよそ 4000 回程度と<sup>4)</sup>，予想値よりもずっと低い値と報告されている。

実際の製鋼容器の内張り耐火物では，単純な熱繰り返し熱負荷のみによる破壊はほとんどなく，溶損や機械的スポーリングとの複合損耗であることが十分に考えられる。今後，より実際的な使用条件で，より精度のある破壊の予測が可能とすべく，データの蓄積とモデルの構築が今後の課題として望まれる。

## 第 6 章の参考文献

- 1) Y. Hino and Y. Kiyota: ISIJ Int., 52 (2012), 6, 1045.
- 2) Charles A. Schacht: Refractories Handbook. (Dekker Mechanical Engineering Series, Vol. 178), Mercel Dekker, Inc. and CRC Press, New York, (2004), 28.
- 3) R. C. Bradt and H. Harmuth: Refractories Worldforum, 3 (2011), 129.
- 4) 西尾英昭: 耐火物, 56 (2004), 1, 2.

## 第7章：総括

### 7-1. 総括

本章では、これまで述べてきた内容を総括するとともに、今後の研究課題について言及する。本研究の内容は、転炉など製鋼プロセスの代表的な設備の内張り耐火物の主な材質である **MgO-C** 定形耐火物に着眼点を置き、耐火物設備の長寿命化達成し、生産性向上や耐火物原単位の低減に大きく貢献することを背景としている。耐火物設備に対して繰り返しの熱負荷を受け続けた時、耐火物に発生する熱応力もそれに応じて変動し、それによって耐火物内に亀裂が発生して、破壊を起こすことが予想される。従って、耐火物設備の長寿命化達成し、生産性向上や耐火物原単位の低減に大きく貢献するためには、繰り返し熱負荷時の耐火物の破壊メカニズムを把握することが非常に重要である。この手段として、**Irwin** による線形破壊力学を取り扱い、破壊挙動を解明することが期待される。

本研究ではこの **MgO-C** れんがを対象として、常温、高温での耐火物への繰り返し熱応力負荷時の破壊挙動、およびそれに関連した耐火物の亀裂進展挙動、亀裂進展抵抗性を破壊力学の観点から評価することを目的とした。また、耐火物材料(**MgO-C** れんが)への **Irwin** による線形破壊力学の適用可能性に関する検討も同時に行った。

第2章では、カーボン含有量の異なる各種汎用 **MgO-C** れんがにおける疲労寿命と作用応力上限比との関係を調査し、疲労寿命に及ぼす雰囲気温度、カーボン濃度の差について検討した。その結果、作用応力比と破壊までの载荷回数の関係は測定雰囲気温度の影響を受けず、常温、高温での疲労破壊挙動に差はないことを明らかにした。同一作用応力比では、**MgO-C** れんがのカーボン濃度が低くなると破壊までの载荷回数は低下した。換言すると、カーボン濃度の高い **MgO-C** れんがは繰り返し応力に強いことがわかった。その一方で、繰り返し熱負荷試験の結果、**MgO-C** れんがのカーボン濃度が低くなると亀裂剥離までの回数は低下することを明らかにした。この時、れんがの動的弾性率は疲労試験の载荷回数の増加、繰り返し熱負荷試験では、繰り返し加熱回数の増加とともに動的弾性率は低下し、両者の間に類似性が確認された。

これらの結果について、破壊力学的検討を行い、材料特性に関与する指数  $n$  を導出して比較した。その結果、今回検討した **MgO-C** れんがの材料指数値( $n$ )はカーボン濃度が増加すると増加し、温度の変化に対してはほぼ一定値となった。疲労試験にて得られた材料指数値と繰り返し熱負荷試験にて得られた材料指数値がほぼ一致した。このことから、動的疲労破壊挙動とれんがの繰り返し熱負荷時の破壊との

関連性として、繰り返し応力に強いれんがが繰り返し熱負荷時の破壊への耐用性に優れる理由の一つとなっていると推定ながらも結論付けた。

第3章では、MgO-C れんがの熱繰り返し熱負荷破壊に及ぼす温度の影響を破壊力学的観点から調査、解析を行なった。その結果、れんが中カーボン濃度が増加すると、Large crack 発生までの繰り返し回数は増加した。雰囲気温度が上昇すると、Large crack 発生までの繰り返し回数は減少することが分かった。

動的熱疲労による破壊を仮定して破壊力学の観点から実験結果を解析し、亀裂進展速度に対する見かけの活性化エネルギーを求めた。れんが中のカーボン濃度が増加すると、見かけの活性化エネルギー値は増加した。今回得られた活性化エネルギーはガラス材料のそれよりも大きく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{ZrO}_2$  などのファインセラミックス材料のそれよりも小さい値となった。この亀裂進展速度の見かけの活性化エネルギーの解釈について、反応速度論との Analogy を仮定して、定性的ではあるものの検討を行なった。その結果、亀裂進展の見かけの活性化エネルギーは、グラファイト/ガラス状炭素間のカーボンボンドの解離と関連性があると推定した。このような観点による検討は他に例がほとんどなく、今後、耐火物の強度、靱性に関わる重要な知見であると考えられる。この点については今後の研究の発展に期待する。

第4章では、MgO-C れんがの破壊靱性値、亀裂進展速度－応力拡大係数の関係（K-V線図）など耐火物の破壊力学的評価を行い、亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度、雰囲気温度の影響について検討した。

一般的に、耐火物材料は気孔率が高く、多種多様な粒度構成を有するため、材料内部を進展する亀裂の挙動を直接的に観察することは非常に困難である。そこで、MgO-C れんがのK-V線図をCompliance法にて測定、評価した。れんが中カーボン濃度が低下すると、亀裂進展速度の値が増大した。その一方で材料定数 $n$ 値は低下した。また、K-V線図から求めた材料定数 $n$ 値は雰囲気温度の影響を受けなかった。亀裂進展速度－応力拡大係数の関係より求めた材料定数は疲労試験より求めた材料定数と一致した。この結果より、疲労試験より求めた材料定数は亀裂進展速度の変化の敏感性に対応していることを確認した。更にX-Ray CT scanによる非破壊検査の結果、カーボン濃度が高いれんがでは、载荷中期までは大きな亀裂は確認されず、载荷末期にて大きな亀裂が観察された。一方、カーボン濃度の低いれんがでは、载荷中期から内部に確認できる程度の亀裂が観察された。以上までの検討結果から、MgO-C れんがの亀裂進展挙動に及ぼすカーボン濃度の影響について亀裂進展性の観点から検討し、れんがの疲労破壊メカニズムを推定した。

第5章では、MgO-C れんがの亀裂進展の抵抗性を定量的に評価するため、SENB

試験片を用いた 3 点曲げ試験結果から亀裂進展抵抗曲線 (R 曲線) を評価し、MgO-C れんがの亀裂進展抵抗に及ぼすカーボン濃度の影響、および配向性、すなわち亀裂進展抵抗に及ぼす荷重印加方向の影響について検討した。

その結果、MgO-C れんが中のカーボン濃度が増加すると、粒子架橋力、臨界応力拡大係数は増大し、優れた亀裂進展抵抗を示した。これはれんが中で Bridging に関与するカーボン粒子の割合が増大し、かつ粒子架橋により亀裂の屈折 (Reflection) 効果も作用するため、高カーボン MgO-C れんがが耐熱スポール性に優れる理由と推定した。

その一方で、同一カーボン濃度では成形方向に平行な方向に荷重印加したときの方が、成形方向に垂直な方向に荷重印加した場合よりも亀裂進展抵抗が増加した。これは荷重印加時に架橋粒子に作用する曲げ応力が成形方向に垂直な方向に荷重印加した場合で高くなるためと推定した。

第 6 章では、第 2 章～第 5 章までの検討結果から得られた知見を基に、耐火物への破壊力学の適用例として、①多種耐火物の破壊挙動の検討、②実炉条件での繰り返し熱負荷によるれんがの疲労寿命、の 2 点について検討した。

以上までの検討の結果から、MgO-C れんがという耐火物、すなわちひとつの複合材料においても、線形破壊力学の観点から亀裂進展挙動、亀裂進展抵抗を評価することができ、繰り返し応力負荷、繰り返し熱負荷時の MgO-C れんがの破壊挙動へも適用できることを明らかにした。これにより、高カーボン含有れんがの繰り返し熱負荷への耐用性が高い理由を定量的に考察できるとともに、また、繰り返し熱負荷への耐用性を定量的に評価することができ、その評価を疲労試験 (繰り返し応力負荷試験) から評価可能であることも明らかにした。更に、製鉄用耐火物材料に関して、耐用性向上の為の基礎データが導出でき、今後の材料開発、および評価に大きく貢献できる可能性が期待される。

## 7-2. 今後の課題

今後の課題を以下に示す。

本研究では、MgO-C れんがの疲労挙動、および繰り返し熱負荷挙動との関連性について検討したが、れんがの疲労破壊挙動にはまだ未解明な点も多く耐火物の疲労破壊挙動に関連した多くのデータ (他種れんがにおける疲労挙動、破壊靱性値、亀裂進展挙動、亀裂進展に関する見かけの活性化エネルギー、など)、今後さらに研究を進めていく予定である。

第 3 章では、耐火物の繰り返し熱負荷による破壊挙動と結合形態について検討し

たが、残念ながら、今回の検討範囲では、バインダー由来のガラス状炭素の結晶化現象や、グラファイトとの間の相互作用についてはより詳細に確認できなかった。現在の耐火物分野の研究では、耐火物内に存在するバインダー由来のガラス状炭素の結晶化挙動、状態、パーコレーションの割合などの定量的評価については、検討がなされていない。今後、分析、評価技術の発展とともに耐火物分野の中で、カーボン材質、バインダーの役割について、研究の発展・進展に大きく期待する。

第4章、Compliance 法を適用して応力拡大係数や亀裂進展速度を計算によって見積もった。第5章では、亀裂進展量をノッチ幅の変化から半連続的に見積もり、計算によってR 曲線を導出してこれらサンプルの評価を行なった。本来は、耐火物中に発生、進展する微細亀裂を直接観察し、亀裂進展速度や亀裂進展抵抗を評価すべきところである、しかしながら、耐火物材料は、多孔質材料で、複合材料でもあることから、破壊試験中に耐火物材料中の亀裂の進展量を直接的に測定することは困難である。しかし、今後、SEM や実態顕微鏡に荷重負荷装置、加熱ステージなどを適用して実際に応力負荷時の亀裂進展挙動の直接観察を試み、上記の亀裂進展挙動の直接観察を実施することが望まれる。上記を含め今後も精力的に研究を行っていききたい。

## 本研究に関連した研究発表一覧

### 【研究発表】

#### 第2章

- (1) Yuta Hino, Yoshisato Kiyota : ISIJ Int. Vol. 51 (2011), 11, pp.1809-1818. “Fatigue Failure and Thermal Spalling Tests to Evaluate Dynamic Fatigue Fracture of MgO-C Bricks”
- (2) 日野雄太, 清田禎公 : 耐火物技術協会第 101 回精錬用耐火物専門委員会資料 (2011), 11, pp.44-54. “MgO-C れんがの疲労破壊挙動の解析”
- (3) Yuta Hino and Yoshisato Kiyota: Proceeding of United International Technical Conference on Refractories, (2011), 1-E-6, 71. “Fatigue failure behavior of MgO-C brick”

#### 第3章

- (4) 日野雄太, 松永久宏, 渡辺圭児 : 耐火物 Vol.68 (2016), 11, 511-521. “破壊力学観点による耐火物の熱スポーリング破壊挙動の検討”
- (5) 日野雄太, 松永久宏, 渡辺圭児 : 第3回鉄鋼用耐火物専門委員会資料 (2015), - . “破壊力学観点による耐火物の熱スポーリング破壊挙動の検討”

#### 第4章

- (6) Yuta Hino, Keisuke Yoshida, Yoshisato Kiyota and Michihiro Kuwayama: ISIJ International, 53 (2013), 10, 1392-1400. “Fracture Mechanics Investigation of MgO-C Bricks for Steelmaking by Bending and Fatigue Failure Tests Along with X-Ray CT Scan Observation”

#### 第5章

- (7) Yuta Hino and Shaowei Zhang: ISIJ International, 54 (2014), 11 2221-2229. “Effects of carbon content and grain orientation on the crack growth behaviour in MgO-C refractory bricks”

## 第 6 章

(8) Yuta Hino and Yoshisato Kiyota: ISIJ International, 52 (2012), 6 1045-1053. “Fatigue Failure Behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System Bricks under Compressive Stress at Room and High Temperatures”

(9) Yuta Hino and Yoshisato Kiyota: Proceeding of United International Technical Conference on Refractories-2011, (2011), 1-E-7, 71. “Fatigue Failure Behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System Bricks under Compressive Stress”

### 【登録特許】

#### 第 2 章～第 5 章

- 1) 日野雄太 清田禎公: 特許 5849562 (特開 2012-122131) 「製鉄容器の耐火物ライニング構造」
- 2) 日野雄太, 山口公治, 清田禎公, 福島康雅: 特許 5707918 (特開 2011-144451) 「製鉄用容器」
- 3) 日野雄太, 山口公治, 清田禎公, 福島康雅: 特許 5707917 (特開 2011-145056) 「製鉄用容器」
- 4) 日野雄太 清田禎公: 特許 5891777 (特開 2013-133952) 「鍋型製鉄用容器の耐火物ライニング構造」
- 5) 日野雄太 清田禎公: 特許 5920205 (特開 2013-152069) 「製鉄用容器の耐火物ライニング構造」

## 謝辞

本研究をまとめるにあたり、懇切なるご指導をいただきました、東北大学大学院工学研究科教授、長坂徹也博士，同多元物質科学研究所教授 埜上洋博士，同学院工学研究科教授 成島尚之博士に厚く御礼申し上げます。

本研究は，JFE スチール株式会社スチール研究所において行ったものであり，研究の機会を与えられ，ご指導とご鞭撻をいただきました同社 専務執行役員 曾谷保博博士，同社常務執行役員 松岡 才二博士，同社スチール研究所製鋼研究部部长 菊池直樹博士に厚く感謝致します。

本論文は東北大学大学院工学研究科博士課程後期 3 年の課程（社会人特別選抜）在学中に纏めたものであり，本課程への編入学にあたってご紹介をいただきました JFE スチール研究所スラグ・耐火物研究部部长 渡辺圭児博士に厚く感謝致します。

また，本研究の基礎調査，ならびに実験を遂行するにあたり，終始実りのある議論とご協力ならびにご助言をいただきました JFE スチール前スラグ・耐火物研究部部长 薮田和哉博士（現同社スラグ部），同社スチール研究所スラグ・耐火物研究部前部长 桑山道弘氏（現 品川リフラクトリーズ常務執行役員），同社スチールスラグ・耐火物研究前 Gr リーダー 清田禎公氏（現 JFE テクノリサーチ株式会社知的財産事業部），同研究部 Gr リーダー 松永久宏博士，同研究部 Gr リーダー 高橋克則博士，ならびにスラグ・耐火物研究部のメンバー一同に深く感謝致します。

さらに，本研究の一部は小職が University of Exeter 留学中で実施したものであり，留学中にご指導，ご助言を賜りました Professor Yanqiu Zhu ならびに Professor Shaowei Zhang に深く感謝いたします。また，留学期間を含めた本研究の実施にあたり，多大なご助言をいただきました東京工業大学応用セラミックス研究所准教授 赤津隆博士（現佐賀大学芸術地域デザイン学部教授）に深く御礼申し上げます。

また，本論文を執筆，および纏めるにあたり，業務面を支えていただきました JFE スチール株式会社スチール研究所製鋼研究部の皆様に感謝いたします。

最後に，研究の礎である日常の生活面を支えている妻 菜穂子に感謝いたします。